
Entwicklung einer Molekularstrahlapparatur für die hochaufgelöste Mehrphotonen- ionisations-Spektroskopie isolierter Atome u. Moleküle am Beispiel von Titan(II)oxid

Development of a molecular-beam apparatus for the High-Resolution Multi-Photon
Ionization Spectroscopy of isolated atoms and molecules using the example of
titanium(II)oxide

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation von Ulrich Lumb aus Mainz

06. Oktober 2017 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für
Anorganische und Physikalische Chemie

Entwicklung einer Molekularstrahlapparatur für die hochaufgelöste Mehrphotonenionisations-Spektroskopie isolierter Atome u. Moleküle am Beispiel von Titan(II)oxid
Development of a molecular-beam apparatus for the High-Resolution Multi-Photon Ionization Spectroscopy of isolated atoms and molecules using the example of titanium(II)oxide

vorgelegte Dissertation von Ulrich Lumb aus Mainz

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer
2. Gutachten: Prof. Dr. Böhm

Tag der Einreichung:

Darmstadt — D 17

Entwicklung einer Molekularstrahlapparatur für die hoch-aufgelöste Mehrphotonenionisations-Spektroskopie isolierter Atome u. Moleküle am Beispiel von Titan(II)oxid

Development of a molecular-beam apparatus for the High-Resolution
Multi-Photon Ionization Spectroscopy of isolated atoms and molecules using the
example of titanium(II)oxide

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

eingereicht von

Dipl.-Ing. Ulrich Lumb

aus Mainz

Referent: Prof. Dr. R. Schäfer

Korreferent: Prof. Dr. M. C. Böhm

Tag der Einreichung: 06. Oktober 2017

Tag der Mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2017

Darmstadt 2018

D 17



Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 26. Februar 2018

(Ulrich Lumb)



Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Lasersystem und eine gepulste Molekularstrahlapparatur aufgebaut, welche zusammen die Beobachtung von elektronischen Übergängen in isolierten Atomen und Molekülen ermöglichen.

Die optische Auflösung des Lasersystems kann in einem Bereich zwischen $0,1\text{ cm}^{-1}$ und $0,004\text{ cm}^{-1}$ an die spektroskopischen Anforderungen eines zur Beobachtung ausgewählten Überganges angepasst werden. Je nach benötigter spektraler Auflösung können so die Energieniveaus der beobachteten Atome und Moleküle bis zur Rotationsfeinstruktur von schweren Elementdimeren ausgemessen werden. Gleichzeitig kann die relative Besetzung der Energieniveaus im Molekularstrahl bestimmt werden.

Die Detektion der optischen Übergänge folgt dabei dem Grundschemata der Ionisationsspektroskopie, das heißt neutrale Atome oder Moleküle werden in der Molekularstrahlapparatur mittels mehrstufiger optischer Anregung ionisiert und mit einem Flugzeitmassenspektrometer semi-quantitativ nachgewiesen. Der kollineare Aufbau des Flugzeitspektrometers erwies sich gegenüber einem orthogonalen Aufbau in zweifacher Hinsicht als vorteilhaft, da so die Ionenausbeute und die Massenauflösung deutlich gesteigert werden konnte.

Das Lasersystem stellt zwei verschiedene Ionisationswellenlängen zu Verfügung, von denen eine als Maß für die relative Gesamtzahl an Clustern im Molekularstrahl verwendet werden kann. Durch die mitunter starken Zusammensetzungsänderungen zwischen einzelnen Molekularstrahlpulsen, ist die zweite Wellenlänge allerdings nicht immer ausreichend für eine Referenzbildung zur Erkennung von optischen Übergängen.

Die gepulste Molekularstrahlapparatur sorgt zum einen für eine deutliche Vereinfachung der zu erwartenden Spektren, da die Besetzung der Energieniveaus der Atome und Moleküle bei der adiabatischen Expansion sich zu energetisch niedrigeren Niveaus verschiebt. Andererseits wird durch die Einschränkung der Bewegungsrichtung der Atome und Moleküle eine Verkleinerung der Dopplerbreite der Absorptionslinien bewirkt.

Die Funktionstüchtigkeit der Apparatur wurde am Titan(II)oxid, welches eines der kompliziertesten Absorptionsspektren zweiatomiger Moleküle aufweist, unter Beweis gestellt. Die Daten der aufgenommenen Spektren erlauben es, die relativen Besetzungszahlverhältnisse der spin-bahn-aufgespaltenen Zustände zu bestimmen und die Abkühlung der elektronischen Freiheitsgrade des TiO bei der Bildung des Molekularstrahls mit den Experimenten anderer Autoren zu vergleichen. Durch Verbesserung des Auflösungsvermögens kann die Verteilung der Besetzungsverhältnisse der Rotationsenergieniveaus bei TiO beobachtet werden, welche Hinweise auf einen komplizierten Abkühlmechanismus während der Überschallexpansion des Molekularstrahls gibt.

Die Auswertung der experimentellen Daten und das theoretische Rüstzeug zur Datenauswertung wird ausführlich beschrieben.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Laserspektroskopie	4
2.1	UV-VIS Laserspektroskopie	5
2.1.1	Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	5
2.1.2	Photoionisationsspektroskopie (PI)	6
2.1.3	Vergleich von LIF und PI für Untersuchungen an Clustern	7
2.2	Experimentelle Umsetzung	8
3	Experimenteller Aufbau	12
3.1	Molekularstrahlapparatur	12
3.1.1	Vakuumerzeugung	12
3.1.2	Molekularstrahlquelle	13
3.1.3	Überschallexpansion	14
3.1.4	Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur	15
3.1.5	Elektrische Felder und Ionenpakete	15
3.2	Lasersystem	18
3.2.1	Pump- und Ionisationslaser	18
3.2.2	Farbstofflaser	18
3.2.3	Wellenlängenkalibrierung	20
3.2.4	Photoionisations-Lasersystem	21
3.3	Flugzeitmassenspektrometer	23
3.3.1	Wiley-McLaren-Typ	23
3.3.2	Ionendetektor	24
3.4	Elektronische Steuerung und Datenerfassung	24
4	Ergebnisse und Diskussion	26
4.1	Experimente am Titan(II)oxid	26
4.2	Der elektronische Übergang $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$	34
4.2.1	Die $B^3\Pi$ - und $X^3\Delta$ -Zustände im Hundschen Kopplungsfall (a) und (b)	35
4.3	Hochauflösung des Übergangs $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$	41
4.3.1	Fortrat-Diagramm für den $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergang	41
4.3.2	Simulation des Spektrums	43
5	Résumé und Ausblick	65
	Literaturverzeichnis	66
6	Anhang	70
6.1	Entwicklungskoeffizienten der $X^3\Delta$ und $B^3\Pi$ Zustände im TiO	70
6.2	Ergänzungen zur Van Vleck Transformation	74
6.3	Rotationsenergiematrix der $X^3\Delta$ Zustände im TiO	74
6.4	Beispiele für weitere nicht diagonale Matrixelemente des Rotationshamiltonoperators	76
6.5	Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators für den $^3\Pi$ -Zustand im TiO inklusive der störungstheoretischen Korrekturen zweiter Ordnung	78



1 Einleitung und Motivation

Ein zentrales Thema in der Chemie ist das Verständnis der chemischen Bindung zwischen den Atomen und somit die Ausbildung von Molekülen, die letztlich die Bausteine der kondensierten Materie darstellen. Ein Ansatz, um den Aufbau der Festkörper aus Atomen besser verstehen zu können, ist durch die Untersuchung von Clustern im Vakuum. Dabei geht es darum herauszufinden, wie sich die Merkmale der Festkörper aus den molekularen Eigenschaften von Clustern verschiedener Atomanzahl herausbilden. Diese Cluster können als Bindeglied zwischen der Molekülchemie und der Festkörperphysik angesehen werden und sind damit ein geeignetes Studienobjekt für die größenabhängige Entwicklung von Festkörpereigenschaften aus molekularen Eigenschaften. Die kleinste Einheit mit zwei Atomen ist mittlerweile sehr gut untersucht und vor allem durch spektroskopische Methoden ist für die meisten zweiatomigen Moleküle ein detailliertes Bild der chemischen Bindung vorhanden.^[1]

Allerdings gibt es immer noch einige zweiatomige Moleküle bei denen das theoretische Verständnis der chemischen Bindung unvollständig ist.^[2] Untersuchungen der Wechselwirkung dieser Moleküle mit elektromagnetischen Feldern können wichtige Informationen erbringen, weil so das Energiespektrum der Moleküle abgefragt werden kann. Vor allem die ständige Weiterentwicklung laserspektroskopischer Methoden in den letzten Jahrzehnten bietet dem Experimentator eine große Auswahl an sich häufig gegenseitig ergänzenden Untersuchungsverfahren. Für die Aufklärung des Bindungscharakters von isolierten Molekülen haben vor allem Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF), und Resonante Mehrphotonen Ionisation (RPI) eine große Bedeutung erlangt.^[3,4] So konnte beispielsweise, mittels spektroskopischer Untersuchungen die Bindungsverhältnisse in einigen Übergangsmetalloxiden und -sulfiden besser beschrieben werden. Bisher sind diese Methoden jedoch auf Moleküle mit geringer Atomanzahl beschränkt, da mit der Atomanzahl die Komplexität der zu erwartenden Spektren stark zunimmt.

Weiterhin muss darüber nachgedacht werden, wie sich thermodynamische Konzepte wie Temperatur, Gleichgewicht oder die Ausbildung von Phasen, die nur für eine große Teilchenzahl exakt definiert sind, auf isolierte Atomverbände (Cluster) mit einer endlichen Anzahl an Atomen übertragen lassen. Die Bildung von Festkörpereigenschaften kann auch theoretisch in Molekulardynamiksimulationen untersucht werden. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, dass es ab einer gewissen Schwingungsamplitude der Atome im Cluster keinen Widerstand gegenüber Positionsverschiebungen der Atome innerhalb des Clusters gibt, was dann als flüssiger Zustand interpretiert werden kann. Wird einem festen Cluster, mit deutlichem Positionsverschiebungswiderstand, Energie zugeführt wird eine Art Schmelzen des Clusters über ein bestimmtes Temperaturintervall hinweg beobachtet. Die Lage dieses Schmelztemperaturintervalls ist in der Regel größenabhängig.^[5] Wenn die Cluster im Molekularstrahl als kanonische Ensemble, also in Kontakt mit einem Wärmebad und somit fester Temperatur aber fluktuierender Energie, betrachtet werden, kann dieses Schmelztemperaturintervall als dynamische Koexistenz der festen und flüssigen Phase verstanden werden. In einer mikrokanonischen Betrachtung mit fester Energie und fluktuierender Temperatur würde je nach Energie der eine oder andere Zustand angenommen und in speziellen Fällen wäre eine negative Wärmekapazität für Cluster anzunehmen.^[6] Für mikrokanonische Ensemble bietet es sich auch an, die Besetzung der Mikrozustände der Cluster direkt abzufragen und über die statistische Physik auf die Temperatur des Clusters zu schließen. Da die Mikrozustände in der statistischen Physik eng mit den Bewegungsfreiheitsgraden der einzelnen Teilchen verbunden sind, kann vor allem im mikrokanonischen Ensemble die Besetzung bestimmter Bewegungsfreiheitsgrade mit einer entsprechenden Temperatur in Verbindung gebracht werden. Beispielsweise wird durch die Untersuchung der Besetzung der Rotationszustände die Berechnung der Temperatur der Rotationsfreiheitsgrade, auch Rotationstemperatur genannt, möglich.^[5]

Auf diese Art und Weise lassen sich durch spektroskopische Verfahren Informationen über thermodynamische Vorgänge in einem Molekularstrahl gewinnen. Der Translationsanteil der Temperatur kann beispielsweise über die Beobachtung des Dopplereffekts der Molekularstrahlspezies abgefragt werden.^[7] Der Frage nach dem Abkühlvermögen von Überschallexpansionen gingen *Lenzer et al.* nach, die verschiedene Kondensationsmedien zur Clusterbildung nutzten und spektroskopisch interne Anregungen von *p*-Fluorotoluol als Sensor für das Abkühlvermögen experimentell bestimmten.^[8]

Die Rotationstemperaturen sind besonders interessant, um die Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften, die von der Rotationsbewegung der Cluster stark beeinflusst werden, besser zu verstehen. In Molekularstrahlablenkungsexperimenten an Niob-Clustern konnte von *Knickelbein et al.* gezeigt werden, dass die elektrischen Suszeptibilitäten verschiedener Clustergrößen starken Variationen unterworfen sind, die im Prinzip auf die Clustergeometrie zurückzuführen sind.^[9] Eine exakte Interpretation der beobachteten Ablenkungen setzt allerdings, wie *M.Schnell et al.* in einer theoretischen Untersuchung zeigten, die Kenntnis der Rotationstemperaturen voraus.^[10]

Letztlich sind alle physikalischen und chemischen Eigenschaften einzelner Moleküle auf den Aufbau ihres Energiespektrums zurückzuführen, welches theoretisch durch die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung beschrieben werden kann und experimentell über Einstrahlung elektromagnetischer Wellen zugänglich wird.

In einem einfachen quantenmechanischen Bild wird das Energiespektrum eines Moleküls als die Summe der Energien des Elektronensystems, sowie der Vibrationsenergie und der Rotationsenergie des Kerngerüsts verstanden. Jeder Zustand dieses Spektrums wird durch einen Satz an Quantenzahlen charakterisiert. Beispielsweise gehören zu jedem elektronischen Zustand $|n, \nu, J\rangle$ viele dazugehörige Schwingungszustände. Die einzelnen Schwingungszustände mit der Schwingungsquantenzahl ν innerhalb des elektronischen Zustandes weisen wiederum viele mögliche Rotationszustände (Rotationsquantenzahl J) mit einem vom jeweiligen Schwingungszustand abhängigen Trägheitsmoment I_ν auf. In der Spektroskopie ist es üblich statt dieses Trägheitsmoments, die dazu proportionale Rotationskonstante B_ν anzugeben, weil damit beispielsweise eine schnelle Abschätzung der durchschnittlichen Besetzung der Zustände bei einer gegebenen Temperatur möglich wird, wenn die thermische Energie in Wellenzahlen ausgedrückt wird.

Da bei der Anregung von elektronischen Übergängen die Schwingungs- und Rotationsbewegungen immer mitangeregt werden, zeigt sich in dem zugehörigen elektronischen Spektrum eine Schwingungsstruktur und in jedem Schwingungsübergang eine Rotationsfeinstruktur. Damit ein eingestrahktes Photon einen elektronischen Übergang induzieren kann, muss die Photonenenergie der Energiedifferenz zwischen dem Zustand $|a, \nu_a, J_a\rangle$ vor der Anregung (Index a für Anfangszustand) und dem Zustand $|e, \nu_e, J_e\rangle$ nach der Anregung (Index e für Endzustand) entsprechen. Allerdings wird nicht jedes eingestrahkte Photon absorbiert. Das Übergangsdipolmoment dient hierbei als Maß für die Intensität eines Übergangs. Ob das Einstrahlen des Photons tatsächlich zu einer Anregung geführt hat, lässt sich experimentell beispielsweise über die Detektion von darauffolgender Fluoreszenz erkennen oder durch anschließende Ionisation des Zustandes $|e, \nu_e, J_e\rangle$ und nachfolgender Ionendetektion.

In der Ionisationsspektroskopie werden durch Mehrfachanregungen Atome oder Moleküle ionisiert und als Ionen nachgewiesen. Der häufig sehr kleine Photoionisationsquerschnitt erzwingt die Nutzung intensiver Lichtquellen zur erfolgreichen Photoionisation der Moleküle.

Das Auftreten eines Überganges über die Ionenausbeute zu detektieren, ist in der Regel mit besserer Empfindlichkeit möglich als über die Detektion auftretender Lichtemission oder gar mittels Messung der Transmissionsabnahme. Für Molekularstrahlexperimente ist Letzteres aufgrund der geringen Teilchenzahldichte nahezu ausgeschlossen.

Die Resonanz-Verstärkte-Mehrphotonen-Ionisationsspektroskopie (REMPI) ist ein Spezialfall der Ionisationsspektroskopie, der sich dadurch auszeichnet, dass sich bei einer resonanten ersten Anregung eine deutliche Verstärkung des Ionensignals einstellt. Problematisch für die REMPI-Spektroskopie sind breite Isotopenverteilungen in schweren Elementen, weil die nur leicht unterschiedlichen Trägheitsmomente zu einer Überlagerung der Feinstrukturen der Rotationsschwingungsspektren führen. Der Experimentator ist hier teilweise auf isotoopenreine Proben angewiesen, was jedoch wegen den geringen benötigten Mengen durchaus vertretbar ist.^[11] Im Detail wird die REMPI-Spektroskopie im nächsten Abschnitt beschrieben und mit ihrer wichtigsten Alternative, der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF), verglichen. Die Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) bietet im wesentlichen den gleichen Informationsgehalt wie die REMPI-Spektroskopie bezüglich der Lage und Besetzung der Energieniveaus, sofern die Anregung einer genügend intensiven Fluoreszenz möglich ist. Die LIF-Spektroskopie wurde von mehreren Gruppen an vielen kleinen Clustern bereits erfolgreich durchgeführt.^[11–13] Häufig sind jedoch spezielle Maßnahmen erforderlich, um die erhaltenen Spektren sicher einer beobachteten Spezies zuordnen zu können.

Bei den genannten spektroskopischen Methoden ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Umgebung der interessierenden Moleküle keinen Einfluss auf die Gestalt der Spektren hat. Können die Moleküle nicht ohne weiteres in der Gasphase studiert werden, sind mehrere Ansätze denkbar, die die Isolierung einzelner Moleküle zum Ziel haben: Oberflächenadsorption, Matrixisolation und Molekularstrahlexperimente. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für die kontrollierte Oberflächenadsorption von Metall-Clustern. Es ist noch unklar in wie weit diese Technik geeignet ist, spektroskopische Informationen von den deponierten Spezies zu erhalten.^[14]

Spektroskopische Experimente sind auch an in einer Matrix stabilisierten Clustern durchgeführt worden. Auch wenn der Vergleich der theoretisch berechneten Absorptionsübergänge im Falle von Silicium-Clustern in Edelgas-Matrizen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt, liefert diese Methode nur eine indirekte Möglichkeit um quantenchemische Rechnungen zu validieren, da Überlagerungen von Übergängen nicht ausgeschlossen werden können.^[15] Die inhomogenen Verbreiterungen und Störungen durch die Matrix verhindert jedoch die Analyse der feineren spektroskopischen Details wie Rotationsfeinstruktur und die Absorptionen können bis zu 1000 cm^{-1} gegenüber den Gasphasenspektren verschoben sein.^[16] Die Untersuchungen von *Hübner et al.* an in Neon und Argon stabilisierten Titandimeren, zeigen den Matrixeinfluss besonders deutlich.^[17]

Der Einfluss von Umgebungseffekten kann für die Untersuchung von isolierten Clustern im Molekularstrahl ausgeschlossen werden. Die Grundidee der Molekularstrahltechnik besteht darin, in einem Behälter mit kleinem Hintergrunddruck und damit großer mittlerer freier Weglänge einen Überschallstrahl aus Atomen und Molekülen zu erzeugen, welcher sich ohne Eigenstöße oder Stöße mit der Behälterwand in eine ausgewählte Richtung ausbreitet. In Folge einer raschen Expansion mit Hilfe eines Trägergases wie Helium wird die innere Energie der Moleküle im sich bildenden Strahl in Strömungsbewegung umgewandelt. So erhalten die Moleküle im Strahl eine sehr enge Geschwindigkeitsverteilung, und bewegen sich in der Regel mit einer sehr hohen Machzahl, was die Bezeichnung als Überschallstrahl motiviert. In dem entstehenden Überschallstrahl können sich elektrisch geladene und neutrale Teilchen befinden, die aus einzelnen Atomen und Atomverbänden von bis zu etlichen Tausend bestehen.

Da bei der experimentellen Untersuchung von Clustern in einem Molekularstrahl es meist schwierig ist, die Verteilung der Clustergrößen zu steuern, da die relative Verteilung der verschiedenen Clustergrößen durch die Aggregationskinetik und die Erzeugungsbedingungen in der Quelle bestimmt werden, ist es mitunter eine große experimentelle Herausforderung die Gesamtintensität an Clustern im Molekularstrahl von Puls zu Puls (engl.: Shot-to-shot stability) konstant zu halten. Hier kann häufig nur die Mittlung über viele Pulse Abhilfe schaffen, was eine Verlängerung der gesamten Messzeit bedeutet.

Um diesen experimentellen Herausforderungen begegnen zu können, ist es äußerst hilfreich, einen gut charakterisierten Ausgangspunkt für die Experimente an Clustern im Molekularstrahl zu haben. Durch die Wahl geeigneter Testmoleküle, die sich leicht herstellen lassen und spektroskopisch ausreichend beschrieben sind, können Molekularstrahlapparaturen gezielt geprüft und optimiert werden. So wird ein allmähliches Herantasten an noch unbeschriebene Moleküle leichter. Spektroskopisch gut beschrieben sind bereits Metalldimere, und einige der Oxide der 3d-Metalle, die sich gut mittels Laserverdampfungsquelle zu einem Molekularstrahl formen lassen.

Zusätzlich nehmen die zweiatomigen Oxide der 3d Metalle wegen ihrer Kernstabilität einen besonderen Platz in der experimentellen Astrophysik ein. Die Emissionsspektren der Sterne der Spektralklasse M, die mit zu den häufigsten Sternen der Galaxie gehören, können sehr eindeutig anhand der Emissionslinie des Titan(II)oxid erkannt werden.^[18]

Die vielen energetisch tiefliegenden elektronischen Zustände des TiO tragen zwar erheblich zur Komplexität der Spektren bei, aber ermöglichen auch eine Vielzahl an Anregungsmustern mit verschiedenen Wellenlängen. Titan ist relativ leicht mit der Laserverdampfung in die Gasphase zu überführen und aufgrund der passivierten Oberfläche sind nicht nur reine Titancluster sondern auch verschiedene oxidische Cluster im Molekularstrahl zu beobachten.

TiO eignet sich hervorragend als Testmolekül für eine aufgebaute Apparatur zur Mehrphotonenionisations-Spektroskopie, weil im elektronischen Spektrum viele elektronische Übergänge unterschiedlicher Intensität vorhanden sind. Insbesondere an den Übergängen mit geringer Intensität kann die Leistungsfähigkeit des Versuchsaufbaus demonstriert werden. Zusätzlich ist eine exakte theoretische Beschreibung des Spektrums in mehrfacher Hinsicht anspruchsvoll und ermöglicht eine Bestimmung der Rotationstemperatur und des Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung auf die Besetzungsverhältnisse der elektronischen Energieniveaus im TiO.

2 Laserspektroskopie

Die moderne Laserspektroskopie hat seit der Entwicklung der ersten Laser von Maiman und den theoretischen Arbeiten von Schawlow und Townes so viele Methoden für unterschiedlichste Fragestellungen hervorgebracht, dass sie eigene Lehrbücher füllt.^[19–21] In der Literatur werden Laser häufig nach dem Aggregatzustand des optisch aktiven Mediums typisiert. Für diese Arbeit erscheint es zunächst zweckmäßiger zwischen durchstimmbaren Lasern und solchen mit fester Wellenlänge zu unterscheiden. Bei den klassischen Festkörperlasern wird üblicherweise die Wellenlänge λ als durch das Lasermedium fest vorgegeben angesehen, auch wenn sie genaugenommen um $|\Delta\lambda| \leq 10^{-6} \cdot \lambda$ variiert werden kann. Die durchstimmbaren Laser hingegen erlauben in der Regel eine Wellenlängenabstimmung im Bereich von $|\Delta\lambda| \leq 10^{-1} \cdot \lambda$.^[22]

Die Wellenlänge eines Lasers ist zunächst durch die energetische Lage der am Laserprozess beteiligten Energieniveaus im optisch aktiven Medium festgelegt, wie es beispielsweise in Gas- oder Festkörperlasern der Fall ist. Auch der Einsatz von wellenlängenselektiven optischen Instrumenten ermöglicht hier meist nur eine Verbesserung der spektralen Verteilung der Strahlung aber keine große Variation der Wellenlänge. Erst das optische Pumpen eines breitbandigen, optisch aktiven Mediums zusammen mit der gezielten Selektion der im Resonator verstärkten Moden ermöglicht eine in einem weiten Bereich durchstimbare Laserquelle. In Farbstofflasern wird auf diese Weise Strahlung mit kleinerer Frequenz und Leistung aus der sogenannten Pumpstrahlung erzeugt. Nicht zuletzt die kommerzielle Verfügbarkeit von durchstimmbaren Lasern hat sich entscheidend auf die gesamte Entwicklung der modernen Laserspektroskopie ausgewirkt.

Bei der Auswahl des Lasers für die Spektroskopie müssen häufig mehrere Faktoren berücksichtigt werden, wie beispielsweise die Kohärenzeigenschaften, Konversionseffizienz und die Linienbreite, um nur einige zu nennen. Für die in dieser Arbeit angewandte Ionisationsspektroskopie sind vor allem die letzten beiden Größen von besonderem Interesse und sollen deshalb etwas genauer betrachtet werden. Für eine umfassende Darstellung sei jedoch auf einschlägige Lehrbücher verwiesen.^[21,22]

Das Verhältnis von Austritts- zu Eingangsleistung bei einer Wellenlängenumwandlung wird als Konversionseffizienz bezeichnet. Typische Konversionseffizienzen von Farbstofflasern liegen im Bereich von 5 - 25 % während bei Frequenzvervielfachungsprozessen (siehe später) durchaus 40 % und mehr erreichbar sind. Wenn die Wellenlänge der Laserquelle selbst nicht direkt für die gewünschte Spektroskopie geeignet ist, kann die Wellenlänge auf mehrere Arten umgewandelt werden. Jeder Wellenlängenumwandlungsschritt verringert jedoch die dem Experiment zu Verfügung stehende Leistung deutlich.

Für viele Laserspektroskopiemethoden spielt die Linienbreite des Lasers, also die spektrale Verteilung der Strahlung eine wichtige Rolle, weil sie häufig das maximale Auflösungsvermögen der spektroskopischen Methode bestimmt. Die Linienbreiten von Lasern sind nur schwer anzugeben, weil hier eine große Variationsbreite in dem optischen Aufbau der Laser existiert und die Linienbreite im Prinzip immer auf Kosten der Ausgangsleistung verkleinert werden kann. Die notwendige optische Auflösung des Laserresonators wird von seiner spektralen Linienbreite und dem erwarteten Spektrallinienabstand des zu beobachtenden Übergangs bestimmt. Zur Trennung von zwei benachbarten Absorptionslinien $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ mit einer spektralen Linienbreite von $\Delta\tilde{\nu}$ wird eine Wellenzahlaufösung von $\Delta\tilde{\nu}_{laser} \leq \tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ benötigt.

Mindestens ebenso wichtig wie Konversionseffizienz und Linienbreite ist die Grundwellenlänge, bei der der spektroskopisch zu untersuchende Übergang stattfindet. Sie gibt vor, welche Lasertechniken überhaupt für eine experimentelle Beobachtung des Übergangs verwendbar sind.

Der Nachweis einer wellenlängenspezifischen Interaktion zwischen der Laserstrahlung und der untersuchten Spezies kann entweder durch die Abnahme der Photonendichte des Laserstrahls oder über eine nachgeschaltete Wechselwirkung der Spezies erbracht werden.

2.1 UV-VIS Laserspektroskopie

Die spektroskopischen Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen, die in dieser Arbeit untersucht werden, liegen im sichtbaren (VIS) bzw. nahen ultravioletten (UV) Bereich.^[2] Vor allem zwei durchstimmbare Strahlungsquellen kommen in diesem Spektralbereich für die Laserspektroskopie in Frage: der Farbstofflaser und der Optisch Parametrische Oszillator (OPO).

In einem OPO wird ein nichtlinearer Kristall, der zwischen zwei Spiegeln eingeschlossen ist, mit einer intensiven Pumpwelle bestrahlt. Aus dem Rauschen des elektromagnetischen Feldes wird die Lichtwelle verstärkt, für deren Wellenlänge die Brechungsindices des Kristalls angepasst sind. Die Brechungsindices und damit die Austrittswellenlänge können durch Drehen oder Temperaturänderung des Kristalls verändert werden. Während die überwiegende Mehrheit der kommerziell verfügbaren OPOs mit gepulster Laserstrahlung betrieben werden und typische Konversionseffizienzen von etwa zehn Prozent der Eingangsleistung haben, werden in der Literatur auch OPOs für Dauerstrichbetrieb beschrieben, die bis zu 32 % Konversionseffizienz erreichen.^[23] Die Linienbreite der Austrittsstrahlung ist meist mit den Strahleigenschaften der Pumpwelle verbunden und in der Regel größer als $0,3\text{ cm}^{-1}$.

Ein Farbstofflaser konvertiert die Pumpwelle nicht direkt, vielmehr wird die Austrittsstrahlung durch einen neuen Laserprozess, der von der Pumpstrahlung angeregt wird, erzeugt. Das optisch aktive Medium, das die Pumpwelle absorbiert, ist eine Farbstofflösung, die sich in einem separaten Resonator befindet und einen neuen Laserstrahl bildet, wenn der Verstärkungsfaktor die Resonatorverluste übersteigt. Hier sind je nach Farbstoff Konversionseffizienzen von bis zu 25 % im gepulsten Betrieb möglich. Die Linienbreite dieser Laser hängt sehr stark vom Aufbau des Resonators ab, bei dem stets ein Kompromiss aus ausreichender Konversionseffizienz und möglichst kleiner Linienbreite gesucht wird. Auf diesen Lasertyp wird in Unterkapitel 3.2.2 noch genauer eingegangen.

Ein wesentlicher Vorteil der OPO-Technik gegenüber der Farbstofflaseremethode besteht in der angenehmeren Handhabbarkeit. Es muss dafür allerdings häufig eine etwas kleinere Konversionseffizienz und eine wesentlich größere Linienbreite in Kauf genommen werden. Sowohl der Farbstofflaser als auch der OPO, als durchstimmbare Laserquellen, ermöglichen eine breite Anwendungspalette in der Laserspektroskopie. Allerdings schließt die Linienbreite des OPO eine Anwendung für die rotationsaufgelöste Laserspektroskopie nahezu aus, da nur wenige Moleküle genügend kleine Trägheitsmomente aufweisen, um die Anregung einzelner Rotationsniveaus mit einem OPO zu gewährleisten.

Eine Wellenlängenkalibrierung der Laserquellen kann durch optische Referenzen oder spektroskopische Analyse der Austrittsstrahlung des Anregungslasers erreicht werden. Im Folgenden sollen die LIF- und die Ionisations-Spektroskopie kurz erklärt und gegenübergestellt werden, da es prinzipiell mit beiden Methoden möglich ist, die Besetzungszahlen der Rotationszustände von Clustern zu untersuchen und beide Methoden zahlreiche Anwendungsbeispiele in der Literatur haben.^[2,12,24,25]

2.1.1 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)

Die Laserinduzierte Fluoreszenz beinhaltet die gezielte Anregung eines ausgewählten Übergangs $|k\rangle \leftarrow |i\rangle$ mit anschließender spektral zerlegter Messung der vom Zustand $|k\rangle$ emittierten Fluoreszenz.^[26] Da die spektroskopischen Informationen über den abgefragten Zustand $|i\rangle$ hier im Emissionsspektrum liegt, ist die Schmalbandigkeit des durchstimmbaren Anregungslasers nur insofern wichtig, als nach Möglichkeit nur ein Rotationsübergang angeregt werden sollte. Benachbarte Absorptionslinien dürfen also auch hier nicht innerhalb ihrer Dopplerbreite oder der Linienbreite des Anregungslasers überlappen, was aber bei optischen Übergängen in Atomen oder einfachen Molekülen keine Schwierigkeit darstellt. Ansonsten lässt sich auch hier die Molekularstrahltechnik zur Dopplerreduktion verwenden. Als Ergebnis erhält man neben der Rotationsfeinstruktur einzelner vibronischer Übergänge auch Informationen über die Besetzungsdichte der beteiligten Niveaus. Damit lässt sich beispielsweise die Potentialkurve eines zweiatomigen Moleküls nach dem Rydberg-Klein-Rees (RKR) Verfahren aus den bestimmten Energieeigenwerten der vibronischen Niveaus berechnen.^[27] Für eine erfolgreiche LIF-Spektroskopie muß nur ein durchstimmbarer Laser und ein Spektrometer mit entsprechender Auflösung vorhanden sein.

2.1.2 Photoionisationsspektroskopie (PI)

Unter Photoionisationsspektroskopie können alle spektroskopischen Methoden zusammengefasst werden, bei denen angeregte Zustände über ionische Kanäle detektiert werden. Nach der Anregung der Atome oder Moleküle in einen Zustand $|k\rangle$ werden diese beispielsweise durch ein zweites Laserphoton ionisiert.^[4] Neben der Ionisation durch ein zweites Photon kommen auch Autoionisation von Rydbergzuständen oder Feldionisation in Betracht.^[4,28] Die entstehenden Ionen können mit einem elektrischen Feld auf die Kathode eines Teilchenvervielfachers beschleunigt und so letztendlich als elektrischer Impuls erfasst werden. Innerhalb der Ionisationsspektroskopie werden häufig mehrere Varianten unterschieden, von denen nur die in dieser Arbeit verwendete $(1+1')$ Zwei-Farben-Resonante-Zwei-Photonen-Ionisationsspektroskopie^[29] (R2PI) genauer betrachtet werden soll. Die Bezeichnung $(1+1')$ Zwei-Farben-Resonante-Zwei-Photonen-Ionisationsspektroskopie soll verdeutlichen, dass jeweils nur ein Photon der ersten Farbe (Energie 1) zur Anregung und dann nur ein Photon der zweiten Farbe (Energie 2) für die Ionisation eines Zielmoleküls verwendet wird. Dies kann auch experimentell überprüft werden, indem die Leistungen der Anregungslaser und Ionisationslaser variiert und mit der Ionensignalintensität korreliert werden.

Für die rotationsaufgelöste R2PI müssen mehrere Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein: Der Anregungslaser muss so schmalbandig sein, dass es möglich ist, einzelne Niveaus selektiv anzuregen. Der Ionisationslaser darf selbst keine nennenswerte Mehrphotonenionisation verursachen. Außerdem muss die Kombination aus Anregungslaser und Ionisationslaser genügend Photonenenergie für die erfolgreiche Ionisation des Moleküls bereitstellen und der Ionisationsschritt muß innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes $|k\rangle$ erfolgen. Quantitativ bedeutet letzteres, dass das Produkt aus der Photonenflussdichte des Ionisationslasers und dem Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation deutlich größer sein muss als der Einsteinkoeffizient A_k für die spontane Emission des Zustandes $|k\rangle$, damit jede Anregung tatsächlich zu einer Photoionisation führt.^[21] Die Ionenrate für den erfolgreichen Nachweis einer Anregung ist gegeben durch:

$$S_I = N_i \cdot \left(\frac{\sigma_{ik} \cdot n_{L1}}{1 + \frac{A_k}{\sigma_{ki} \cdot n_{L2}}} \right) \quad (2.1)$$

Mit der Besetzungsdichte N_i des Ausgangszustandes, dem Wirkungsquerschnitt σ_{ik} für die Photoabsorption $|k\rangle \leftarrow |i\rangle$ des Zustandes $|i\rangle$, dem Wirkungsquerschnitt σ_{ki} für die Photoionisation des Zustandes $|k\rangle$, dem Photonenfluss n_{L1} des ersten Lasers und Photonenfluss n_{L2} des Ionisationslasers kann die Ionenrate S_I (Zahl der gebildeten Ionen pro Sekunde und Volumeneinheit) bestimmt werden. An dieser Formel ist zu sehen, dass nur für $\sigma_{ki} \cdot n_{L2} \gg A_k$ jedes absorbierte Photon als Ion nachgewiesen wird. Es muss also ein Kompromiss zwischen ausreichender Flussdichte des Ionisationslasers und möglichst wenig Mehrphotonenionisation durch den Ionisationslaser für jede Molekülsorte gefunden werden, da die Absorptionsquerschnitte für die Mehrphotonenionisation verschiedener Moleküle sehr unterschiedlich sein können.

Die R2PI-Spektroskopie verwendet also einen durchstimmbaren Laser für den ersten Anregungsschritt und einen zweiten Laser mit einer festen Wellenlänge für die Ionisation. Die Wellenlänge des Ionisationslasers ist so festgelegt, dass nur für den Fall einer erfolgreichen Anregung die Ionisationswellenlänge des Atoms oder Moleküls überschritten wird. Für die Wahl einer geeigneten Ionisationsswellenlänge stehen aufgrund der geforderten Leistungsdichte nur Excimerwellenlängen (157, 193, 248 nm) oder die Frequenz-Vervielfachten (213, 266 nm) eines Nd:YAG-Lasers (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat; $Nd: Y_3Al_5O_{12}$) zur Verfügung. Bei geschicktem Lasersystemdesign, kann auf einen zweiten Pumplaser verzichtet werden, da ein Teil der Pumpenergie die für den Anregungslaser benötigt wird noch für den Ionisationsschritt verwendbar ist.

In Abbildung 2.1 ist eine $(1+1')$ -Zwei-Farben-Photoionisation schematisch für die Detektion der (0,0)-Bande des $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergangs von TiO dargestellt. TiO weist als zweiatomiges Übergangsmetalloxid mehrere energetisch tiefliegende elektronische Zustände auf und ist somit für eine R2PI-Untersuchung ein geeignetes sowie interessantes Testmolekül. In Kapitel 4 wird noch detaillierter auf die Struktur der elektronischen Zustände des TiO eingegangen. Ausgehend vom $|X^3\Delta_1, v''=0, J''\rangle$ Zustand ist die Anregung in einen energetisch höher liegenden rovibronischen Zustand $|B^3\Pi_1, v'=0, J'\rangle$ durch Absorption eines Photons der Energie $h\nu_1$ (roter Pfeil) gezeigt. Innerhalb der

Lebensdauer dieses angeregten Zustandes, die nach experimentellen Messungen von *Hedgecock et al.* [30] als auch quantenchemischen Rechnungen von *Langhoff* ca. 70 ns beträgt, [31] wird der Zustand von einem weiteren Photon mit der Energie $h\nu_2$ ionisiert (schwarzer Pfeil) und das Ionisationskontinuum $|\alpha\rangle$ erreicht, sofern $h\nu_1 + h\nu_2 \geq E_i$ ist. Diese Lebensdauer entspricht einer natürlichen Linienbreite von $0,0076 \text{ cm}^{-1}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in dieser Illustration nur die direkt an den Übergängen beteiligten Zustände gezeigt, die weiteren Zustände der Spin-Bahn-Aufspaltung sind schematisch in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Rotationsenergieniveaus der Schwingungszustände sind in diesem Schema nur durch zusätzliche kurze Striche angedeutet, denn sie werden zwar bei der Photoabsorption mit-angeregt, sind aber für das Auftreten der Ionisation in der Regel ohne Bedeutung, weil ihre Energiedifferenzen im Vergleich zu den Schwingungsniveaus mehrere Größenordnungen kleiner sind. Die Rotationsenergieniveaus des TiO werden in Kapitel 4.3 noch genauer betrachtet.

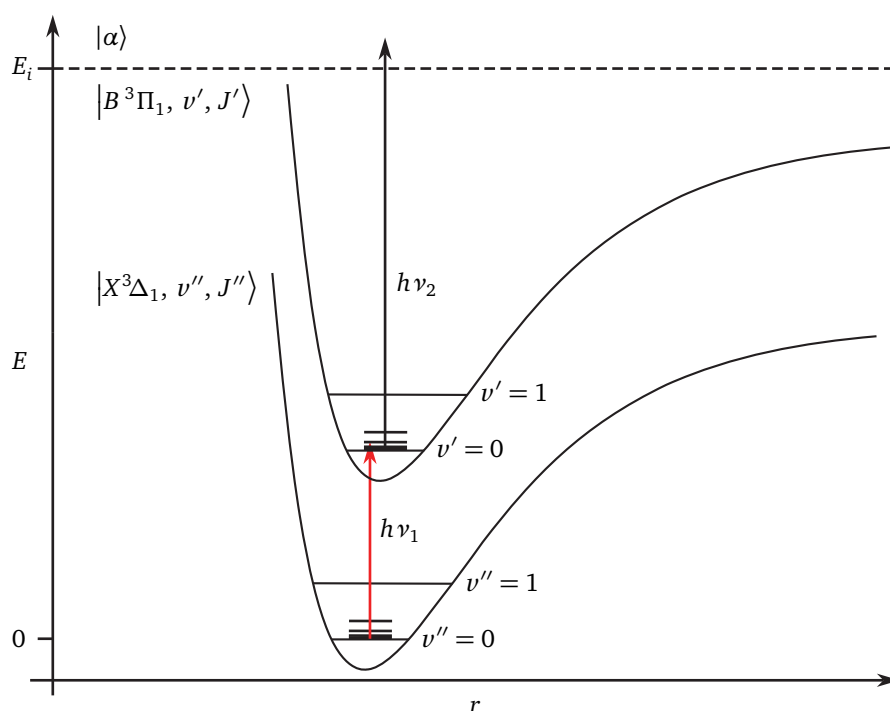


Abbildung 2.1 : Schema der (1+1')-Zwei-Farben-REMPI-Spektroskopie am Beispiel des $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergangs von TiO: Ein TiO Molekül im $|^3\Delta_1, v''=0, J''\rangle$ Zustand absorbiert ein Photon der Energie $h\nu_1$, was mit einem rovibronischen Übergang in den $|B^3\Pi_1, v'=0, J'\rangle$ Zustand verbunden ist und durch den roten Pfeil angedeutet wird. Die Absorption eines Photons mit der Energie $h\nu_2$ regt das Molekül in das Ionisationskontinuum $|\alpha\rangle$ an, falls $h\nu_1 + h\nu_2 \geq E_i$ ist (schwarzer Pfeil). Mit r ist der Bindungsabstand des Moleküls bezeichnet. Für die Schwingungsenergieniveaus $v=0$ sind die zugehörigen Sätze an Rotationsenergieniveaus, die bei der Photoabsorption mit-angeregt werden, durch kurze Striche angedeutet.

Beim TiO, das ein Ionisationspotential von 6,82 eV hat, [3] erweist sich der Einsatz eines Farbstofflasers mit dem für DCM (4-(Dicyanomethyl)-2-methyl-6-(4-dimethyl-amino-styryl)-4-H-pyran) typischen Durchstimmbereich von (1,85 – 2,05 eV) in Kombination mit der Frequenzverfünffachen eines Nd:YAG-Lasers zur Ionisation mit einer Photonenenergie von 5,82 eV als sinnvoll, um den in Abbildung 2.1 gezeigten Übergang zu beobachten.

2.1.3 Vergleich von LIF und PI für Untersuchungen an Clustern

An diesem Punkt scheint ein kleiner zusammenfassender Vergleich der beiden zuvor besprochenen spektroskopischen Methoden sinnvoll. Bezüglich der theoretischen Voraussetzungen ist ein großer Vorteil der LIF sicherlich, dass die Zahl der beobachtbaren Spezies nicht dadurch eingeschränkt wird, dass das Ionisationspotential überwunden werden muss, wie es bei der R2PI-Spektroskopie der Fall ist. Bei beiden Methoden ist es hilfreich, schon im Vorfeld etwas

genauere Informationen über den Anregungswellenlängenbereich und im Falle der LIF auch über die erwartete Emissionswellenlänge beispielsweise aus quantenchemischen Rechnungen zu haben. Eine gemeinsame Schwierigkeit ist, dass die angeregten Zustände keine Prädissoziation durch kreuzende Potentialkurven von repulsiven Molekülzuständen zeigen sollten, da das die Signalintensität deutlich herabsetzen kann. [32,33]

Der experimentelle Aufwand beider Methoden hält sich in etwa die Waage, da die Verwendung eines zusätzlichen Ionisationslasers bei der R2PI-Methode mit dem Einsatz eines hochauflösenden Monochromators bei der LIF-Spektroskopie vergleichbar ist. Die Empfindlichkeit beider Methoden ist insgesamt ebenfalls als gleichwertig einzustufen, weil es für geladene Teilchen und einzelne Photonen in etwa gleich effiziente Detektionsmethoden gibt.

LIF-Spektren sind in der Regel leichter zu analysieren, weil bei selektiver Anregung der oberen Niveaus die Spektren aus regelmäßigen Progressionen von Fluoreszenzlinien bestehen. Mit beiden Methoden können auch zeitaufgelöste Studien der Spezies in einem Molekularstrahl durchgeführt werden. Allerdings ist bei der LIF-Methode die Zuordnung der gemessenen Fluoreszenz zu den verschiedenen Spezies im Molekularstrahl nicht ohne weiteres möglich. Hier liegt der entscheidende Vorteil der R2PI, da die entstehenden Ionen massenselektiert nachgewiesen werden und somit die eindeutige Zuordnung der Ionisationssignale zum absorbierenden Molekül möglich ist. Dies ist letztlich auch der Hauptgrund für die Entscheidung zugunsten der R2PI in dieser Arbeit.

2.2 Experimentelle Umsetzung

Um eine Rotationsauflösung innerhalb von elektronischen Übergängen bei der R2PI an isolierten Atomen und Molekülen zu erreichen muss neben einem durchstimmbaren und schmalbandigen Anregungslaser darauf geachtet werden, dass die Absorptionslinien nicht durch die experimentellen Bedingungen verbreitert werden. Je nach Untersuchungsverfahren können mehrere Mechanismen zur Verbreiterung der Absorptionslinien führen: die Stoßverbreiterung, der Dopplereffekt und die Sättigungsverbreiterung.

Bei der Stoßverbreiterung verringert sich die Lebensdauer der Zustände durch Energieabgabe bei Stößen zwischen Molekülen. Die Stoßverbreiterung kann meistens relativ leicht durch Messung in einer verdünnten Gasphase umgangen werden, da hier die Moleküle im Mittel soweit voneinander entfernt sind, dass sie innerhalb einer Rotationsperiode nicht miteinander stoßen. In Molekularstrahlexperimenten wird diese Linienverbreiterung besonders effektiv unterdrückt, da zum Einen die Teilchenzahldichte im Strahl mit ca. 10^{12} m^{-3} sehr gering ist, und zum Anderen die mittlere freie Weglänge der Moleküle, die sich in einer gerichteten Translationbewegung befinden, recht groß ist (siehe Kapitel 3.1.1) [1]. Deshalb soll dieser Verbreiterungsmechanismus in dieser Arbeit nicht ausführlicher behandelt werden.

Verantwortlich für die Dopplerverbreiterung von Spektrallinien ist die in beide Richtungen erfolgende Relativbewegung der Moleküle entlang des Anregungslaserstrahls. Das heißt die Anregungswellenlänge für Moleküle, die sich in Laserstrahlrichtung bewegen wird kleiner und für Moleküle mit entgegengesetzter Bewegungsrichtung größer. Sind die Geschwindigkeiten entlang der Laserstrahlrichtung normal-verteilt, ergibt sich aus der Geschwindigkeitsverteilung die resultierende Absorptionslinienbreite, beispielsweise im sichtbaren Spektralbereich für die Na-D-Linie bei 589,1 nm ($16975,0 \text{ cm}^{-1}$) bei einer Temperatur von $T = 500 \text{ K}$ eine Linienbreite von ca. 0,002 nm ($0,06 \text{ cm}^{-1}$), was etwa zwei Größenordnungen über der natürlichen Linienbreite liegt. [21] Das heißt, es kommen im wesentlichen zwei Möglichkeiten zur Reduzierung des Dopplereffektes auf die Spektrallinien in Betracht: a) Die Anregung findet gleichzeitig von zwei Seiten statt [4] oder b) die Bewegung entlang der Laserachse wird eingeschränkt wie es in einem Molekularstrahl senkrecht zur Laserachse der Fall ist. Wenn die Anregung der Moleküle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls erfolgt, sind die Unterschiede in den Relativgeschwindigkeiten der Moleküle entlang der Anregungsrichtung sehr klein und damit wird auch die Dopplerverbreiterung der Absorptionslinien sehr klein. Durch die Divergenz des Molekularstrahls bleibt allerdings ein Restbetrag an Dopplerverbreiterung übrig der allerdings durch die Technik des Überschalldüsenstrahls sehr effizient reduziert wird, da bei der Ausbildung des Strahls eine Umverteilung der Energie auf den Translationsfreiheitsgrad in Strahlrichtung beobachtet wird. Der verbleibende Restbetrag der Dopplerverbreiterung der in dieser Arbeit noch beobachtet wurde beträgt $0,0003 \text{ cm}^{-1}$ und kann für die meisten Spektren toleriert werden. [34] Außerdem werden durch die Energieumverteilung auf die Translationsfrei-

heitsgrade die Spektren vereinfacht, weil nahezu alle Moleküle den Schwingungsgrundzustand und nur die untersten Rotationszustände nennenswert besetzen.

Die Sättigungsverbreiterung kann im wesentlichen als frequenzabhängige Stauchung des Absorptionskoeffizienten aufgefasst werden, die in der Linienmitte stärker ausgeprägt ist als in den Linienflügeln.^[21] Die Sättigungsverbreiterung der Absorptionslinien spielt erst bei sehr großen spektralen Leistungsdichten der Anregungslaser eine Rolle und kann für die hier untersuchten Moleküle zusätzlich mit Hilfe der sogenannten verzögerten Ionisation komplett unterbunden werden. Dazu werden die Laserpulse des Ionisationslasers gegenüber den Pulsen des Anregungslasers zeitlich verzögert. *Vitanov et al.* konnten zeigen, dass so die Sättigungsverbreiterung auf wenige 100 MHz zurückgedrängt werden kann.^[35,36] Dies wurde in dieser Arbeit durch eine Verzögerungstrecke im Strahlengang des Ionisationslasers erreicht. Denkbar ist aber auch eine Zeitdifferenz in den Güteschaltungen der optischen Resonatoren, sofern zwei getrennte Laserquellen für das Pumpen des Anregungs- und Ionisationslasers zur Verfügung stehen. Das Einstellen der Zeitdifferenz bringt allerdings den Nachteil mit sich, dass eine Abnahme des Ionensignals mit zunehmender Verzögerung entsteht. Um eine minimale Sättigungsverbreiterung der beobachteten Absorptionslinien zu gewährleisten, sollte der zeitliche Abstand zwischen dem Anregungs- und dem Ionisationslaser mindestens 10 ns betragen, da beide eine Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum, kurz: FWHM) von etwa 10 ns besitzen. Diese Methode der verzögerten Ionisation vermeidet gleichzeitig die eventuell mögliche Anregung in Rydbergzustände, falls Moleküle zuerst die Strahlung des Ionisationslasers absorbieren. Wird aber keine Zeitdifferenz eingeführt, ist es prinzipiell möglich, dass einige Moleküle zuerst ein kurzwelliges Photon des Ionisationslasers absorbieren und es so zu zusätzlichen Signalen im Spektrum kommt, die zu einem anderen Übergangsschema gehören.

Der Molekularstrahl wird von einer gepulst betriebenen Laserverdampfungsquelle erzeugt, deren Wiederholrate der Pumpfrequenz des Lasersystems von 10 Hz angepasst ist. Da in der Laserverdampfungsquelle, sowohl geladene wie ungeladene Atome und Moleküle entstehen, müssen vor der laserspektroskopischen Anregung die geladenen Cluster mit einer Ablenkelektrode und einer Schlitzblende aus dem Molekularstrahl entfernt werden, um die Detektion der durch Photoionisation entstandenen Clusterionen nicht zu stören. Der verbleibende elektrisch neutrale Molekularstrahl wird kurz darauf spektroskopisch untersucht. Die spektroskopische Untersuchung der neutralen Cluster gliedert sich zeitlich und räumlich in drei Abschnitte: 1. Referenzbildung durch breitbandige Multiphotonenionisation (MPI), 2. $(1+1')$ -R2PI und 3. Flugzeitmassenspektrometrie (Time-Of-Flight-Mass-Spectrometry (TOF-MS)). Bei der breitbandigen MPI werden mit einem 266 nm Referenzlaserstrahl, der deutlich mehr Leistung hat als die bei der R2PI eingesetzten Laserstrahlen, in einem bestimmten Volumen die Cluster, ohne vorhergehende Laseranregung, ionisiert. Durch den $(1+1')$ -R2PI-Prozess werden dagegen in einem etwas anderen Volumen des gleichen Clusterpulses nur von Clustern eines ausgewählten rovibronischen Zustandes Ionen erzeugt. So ist es möglich, die durch R2PI erzeugte Ionenausbeute auf die durch MPI erzeugte Ionenanzahl zu normieren, und damit Schwankungen der Clusterintensität auszugleichen. Die erzeugten Ionenpakete bewegen sich weiter in Richtung Flugzeitmassenspektrometer und werden jeweils nach Eintritt in die Beschleunigungszone mit einem wenige μs kurzen Hochspannungspuls von einigen Kilovolt in Richtung des Detektors beschleunigt. Am Oszilloskop zeigen sich daraufhin zwei separate Massenspektren der Ionenpakete. Die Massenspektren aufeinanderfolgender Clusterpulse werden direkt im Oszilloskop zwischen 50 und 100 mal gemittelt, um die Schwankungen in der Intensitätsverteilung der Massenpeaks noch besser auszugleichen. Ein gemittelt Massenspektrum der beiden Ionenpakete ist in Abbildung 2.2 am Beispiel des TiO dargestellt.

Bei kurzen Flugzeiten von ca. $6,8 \mu\text{s}$ ist das Massensignal von TiO mit dem typischen Isotopenmuster der fünf stabilen Isotope von Titan zu erkennen, dessen relative Intensitäten sich aus der natürlichen Isotopenhäufigkeit ergeben. Zweckmäßigerweise wird das intensive Signal des Hauptisotops zur weiteren Auswertung benutzt. Dieses stellt die Intensität der TiO Moleküle dar, die von dem Referenzlaser durch nicht resonante MPI ionisiert werden und ist proportional zur Gesamtzahl aller TiO Moleküle im Molekularstrahl. Da der R2PI-Laser Moleküle im Molekularstrahlpuls bestrahlt die einen längeren Weg bis zum Flugzeitmassenspektrometer zurücklegen als die Moleküle die vom Referenzlaser ionisiert werden, wird das Signal der TiO Ionen, die durch den R2PI Prozess erzeugt wurden, dem Flugzeitunterschied entsprechend etwa $30 \mu\text{s}$ zeitverzögert aufgenommen und befindet sich bei späteren Zeiten im Oszilloskop. Das Signal der Ionen vom R2PI-Laserprozess ist ein Maß für die TiO Moleküle die in einem ganz bestimmten rovibronischen

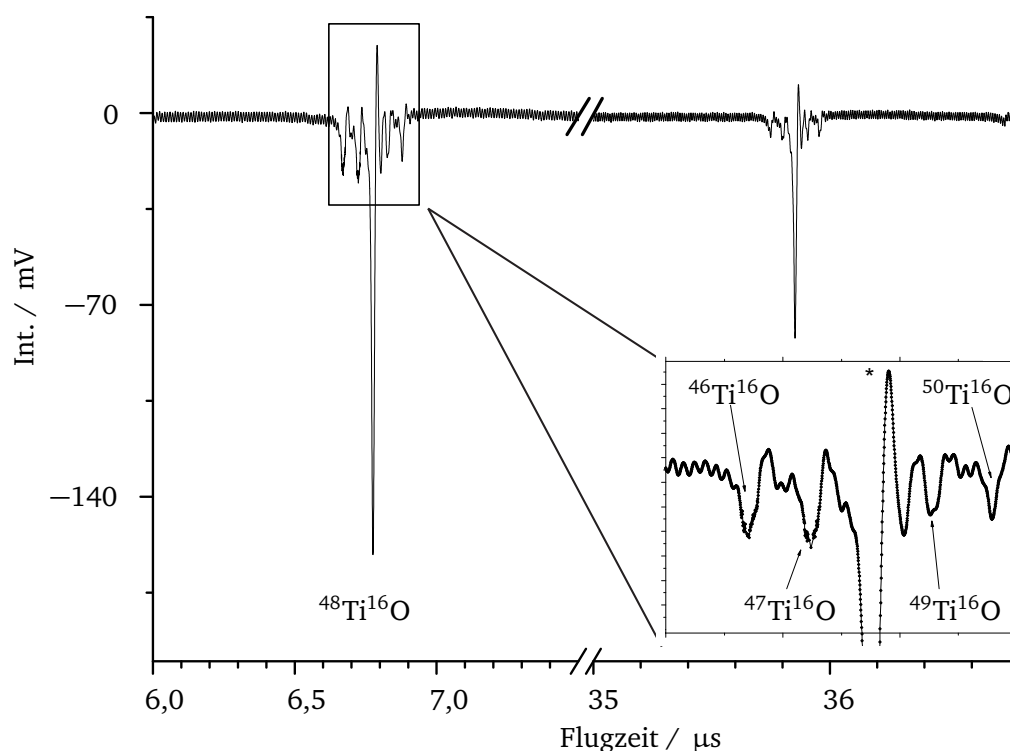


Abbildung 2.2 : Aufeinanderfolgende Massenspektren der R2PI- und der Referenz-Messung: rechts ist das Ionensignal aus dem R2PI-Prozess zu sehen und links das Referenzionensignal der Mehrphotonenionisation. In beiden Signalen ist deutlich das Isotopenmuster von Ti zu erkennen. In dem rechts unten vergrößert dargestellten Ausschnitt des MPI-Signals sind die fünf natürlichen Titanisotope vergrößert dargestellt und die vier weniger häufigen Titanisotope den jeweiligen Peaks im Spektrum zugeordnet. Das Signal des häufigsten Titanisotopes zeigt ein leichtes Überschwingen (*), das auf eine mangelnde Impedanzanpassung zwischen Flugzeitmassenspektrometer und Oszilloskop der Meßanordnung schließen lässt. Die Verzerrung des Ionensignals durch das Überschwingen ist in beiden Clusterpaketen zu sehen aber für eine relative Auswertung der Signalstärke des Hauptisotopes ($^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$) unkritisch. Allerdings werden Aussagen über die Isotopenverteilung durch diesen Meßartefakt erschwert.

Zustand waren. Wird das gemittelte R2PI-Ionensignal auf das gemittelte Referenzsignal normiert und in Abhängigkeit der Energie des Anregungslasers aufgenommen, resultiert ein rovibronisches Absorptionsspektrum.

Für die Photoionisation von möglichst vielen Spezies muss die Auslegung des Lasersystems bedacht werden. Die Auswahl der Anregungs- und Ionisationswellenlängen wird durch die elektronische Struktur von kleinen Molekülen motiviert. Da das Ionisationspotential in vielen Fällen um (7 – 8) eV liegt und in der Regel (2 – 3) eV oberhalb des Grundzustandes weitere elektronische Zustände existieren, bietet es sich an, folgendes Ionisationsschema zu verwenden: Die Anregung erfolgt mit einem Farbstofflaserpuls im sichtbaren Spektralbereich und anschließender Photoionisation mit einem zeitlich abgestimmten Excimerlaserpuls mit (5 – 6) eV oder einem Puls der Frequenzverfünften eines Nd:YAG Lasers mit 5,8 eV. Auf diese Weise sollten optische Banden von mehreren Metaldimeren und -oxiden zugänglich sein, da die Photonenenergie von Farbstofflasern typischerweise (1,5 – 3,0) eV beträgt. Eine Auswahl von Metaldimeren und ihren Ionisationspotentialen sind beispielhaft in der Tabelle 2.1 angegeben.

Diese Tabelle verdeutlicht, dass mit dem ausgewählten Ionisationsschema viele interessante Metaldimerspektren beobachtbar sind. Es muss allerdings eingeschränkt werden, dass es aus experimenteller Sicht zusätzlich notwendig ist, eine ungefähre Kenntnis der Lage der Übergänge zu haben, weil eine Energiedifferenz von ca. 1 eV spektroskopisch zu überstreichen einen erheblichen Aufwand bedeutet. Solche Informationen sind aber in der Literatur oft aus Experimenten mit breitbandigeren Anregungslasern oder konventionellen Lichtquellen zugänglich.

Tabelle 2.1 : Auswahl von Ionisationspotentialen einiger zweiatomiger Moleküle, von denen Spektren mit der vorgestellten Methode zugänglich sein sollten, weil sie angeregte elektronische Zustände aufweisen, deren Energieunterschied zum elektronischen Grundzustand im Bereich des sichtbaren Lichts liegt, sodass elektronische Übergänge mit einem Laser angeregt werden können.

Molekül	IP [eV]	Energiedifferenzen zw. Grundzustand und div. angeregten elektr. Zuständen [cm ⁻¹]	Literatur
<i>TiO</i>	6,8	10400 – 20000	[2]
<i>ScO</i>	6,8	10400 – 20000	[2]
<i>Mo₂</i>	6,4	19300	[16]
<i>Pb₂</i>	6,9	15300, 19000	[11]
<i>Sn₂</i>	7,2	18300	[37]
<i>Bi₂</i>	7,3	12400, 16500	[38,39]
<i>SnBi</i>	≈ 8,2	16000 – 17500	[40]

3 Experimenteller Aufbau

Schon um 1905 wurde von Knudsen erkannt, dass Moleküle, die mit einem gewissen Druck über eine schmale Öffnung in eine Vakuumkammer austreten, sich völlig stoßfrei in das Vakuum ausbreiten, sofern die mittlere freie Weglänge der austretenden Teilchen größer als die räumliche Ausdehnung der Vakuumkammer ist^[41]. Dieser sich ausbreitende Molekülstrom kann durch Kollimation zu einem gut ausgerichteten Molekularstrahl geformt werden. Die Molekularstrahltechnik nimmt innerhalb der wissenschaftlichen Methodik einen wichtigen Platz ein, indem sie verschiedene Untersuchungen erst ermöglicht oder entscheidend vorbereitet hat.^[42]

Molekularstrahlexperimente haben beispielsweise eine große Bedeutung für die Strukturaufklärung von kleinen Clustern anhand ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften, um nur eine von vielen Anwendungen jenseits der Laserspektroskopie zu nennen.^[43] Aufgrund der großen Empfindlichkeit der Laserspektroskopie wird sie auch häufig für analytische Fragestellungen benutzt, wie für die Verfolgung der Konzentrationsänderungen von Umweltgiften, die auch mit ähnlichen experimentellen Apparaturen gut spektroskopisch untersucht werden.^[44]

In diesem Kapitel soll etwas genauer auf die einzelnen Komponenten der Versuchsanlage eingegangen werden, die die experimentelle Umsetzung ermöglichen.

3.1 Molekularstrahlapparatur

Die in dieser Arbeit aufgebaute Molekularstrahlapparatur kann in drei Hauptbestandteile, Vakuumerzeugung, Experimentalanordnung und Detektionsverfahren, untergliedert werden. Die Vakuumerzeugung schafft dabei die Bedingungen für die Ausbildung eines Molekularstrahls. Zur Experimentalanordnung zählen hier im wesentlichen die Ablenkelektrode und vor allem die Ionisationszonen der R2PI- und Referenzlaser. Die Detektion der Ionenpakete erfolgt durch ein Flugzeitmassenspektrometer, das zuerst kollinear zum Strahl verwendet wurde.

Der Molekularstrahl entsteht in der Quellenkammer, verlässt diese über einen sogenannten Strahlabschaler und trifft nach etwa einem halben Meter Flugstrecke in die Abzugsregion des Flugzeitmassenspektrometers, wo die ankommenden Ionen detektiert werden.

In Abbildung 3.1 ist die Molekularstrahlapparatur schematisch mit den Vakuumpumpen jeweils unter den einzelnen Vakuumkammern (1, 2 und 3) dargestellt. Außerdem sind die Clusterquelle, die Elektroden und die Lasereinkoppel Fenster gezeigt. Dieser modulare Aufbau erweist sich bei allen Arbeiten, die ein Aufheben des Vakuums erzwingen, wie elektrische Kontaktierung oder der Lecksuche als vorteilhaft.

3.1.1 Vakuumerzeugung

Die Vakuumkammer, in der sich die Laserablationsquelle befindet und die mit der nächsten Kammer nur durch den Strahlabschaler (engl.: skimmer) verbunden ist, benötigt eine Vakuumpumpenkombination, die den hohem Gasballast des Trägergases gut abführen kann, weil es nur so sicherzustellen ist, dass für jeden Molekularstrahlpuls die Expansionbedingungen in etwa gleich sind. Außerdem ist die erreichbare Clustergesamtintensität im wesentlichen durch die Pumpleistung in der Quellenkammer limitiert.^[5] Hier hat sich die Kombination aus Öldiffusionspumpe (Saugvolumen: 3000l/s) mit Kühlfalle (engl.: baffle) und Drehschieberpumpe bewährt.

Je nach Durchgangsöffnung des Skimmers ist für die Vakuumerzeugung in der differentiellen Druckstufe deutlich weniger Saugleistung nötig, um die Bedingungen für die stoßfreie Ausbreitung des Molekularstrahls aufrechtzuerhalten. Auf die besondere Bedeutung, die dem Skimmer für die Ausbildung und Optimierung des Strahls zukommt, wird in einem folgenden Unterkapitel noch detaillierter eingegangen.

Für die Detektionskammer ist es von Vorteil, den Hintergrunddruck an organischen Molekülen (Ölfragmente) so klein wie möglich zu halten, sodass keine organischen Ionen zusätzliche Massensignale hervorrufen können. Deshalb wird das Vakuum in dieser Kammer durch eine Kombination aus Turbomolekularpumpe (Saugvolumen: 360l/s) und Drehschieberpumpe erzeugt.

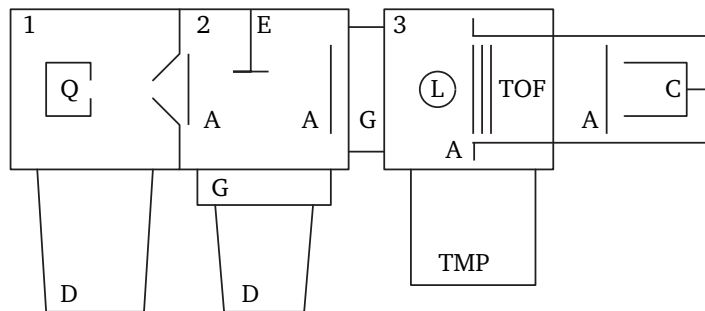


Abbildung 3.1 : Übersichtsdarstellung der Vakuumapparatur: In Kammer 1 befindet sich die Clusterquelle (Q), daran schließt sich die differentielle Druckstufe 2 mit der Ablenkelektrode (E) an und in Kammer 3 befinden sich UV-Quarzgläser auf beiden Seiten für die Lasereinkopplung (L) und das Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS). An die feldfreie Driftzone des TOF-MS schließt sich der Even-Cup (C) an. (G) bezeichnen sogenannte Schiebeventile, die beispielsweise zur getrennten Belüftung der Kammern geschlossen werden können. (A) steht für die elektrischen Abschirmnetze, (D) bezeichnet die Öldiffusionspumpen und (TMP) die Turbomolekularpumpe. Die Vorpumpen sind nicht abgebildet. Unter Betriebsbedingungen herrscht in Kammer 1 ein Druck von 10^{-4} mbar, in Kammer 2 10^{-6} mbar und in Kammer 3 $3 \cdot 10^{-7}$ mbar

Die mittlere freie Weglänge in einem Druckgefäß kann mit einfachen Formeln abgeschätzt werden, sodass die gesamte Apparatur darauf ausgelegt werden kann, dass kein Molekül des Strahls innerhalb der Apparatur mit einem anderen Gasteilchen kollidiert. Dafür ist es hier notwendig, dass der Druck bei Betrieb der Apparatur geringer als 10^{-3} mbar ist, was durch die verwendete Pumpenkombination sehr gut sichergestellt ist. ^[45]

3.1.2 Molekularstrahlquelle

Bei den Molekularstrahlquellen werden zunächst kontinuierliche und gepulste Quellen unterschieden. Ein schöner Überblick über die zur Zeit gängigen Clusterquellen findet sich in Bergmann Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5, 2. Auflage. An dieser Stelle soll nur auf die in der Arbeit benutzte Laserverdampfungsquelle näher eingegangen werden.

Die Laserablationsquelle erzeugt einen gepulsten Molekularstrahl, indem in einer Aggregationskammer mit verdünnter Heliumatmosphäre ein gepulster Laser Material von einem Target verdampft. Der Laserstrahl wird für die Verdampfung auf einen kleinen Spot fokussiert und das Targetmaterial in einer zum restlichen Experiment synchronen Art und Weise am Fokus des Verdampfungslasers weitertransportiert, um eine gleichmäßige Materialversorgung für die Clusterherstellung zu gewährleisten.

Da das Targetmaterial eine wellenlängenabhängige Reflektivität aufweist, kann es für die Verdampfung günstig sein, eine Wellenlänge zu wählen, die auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante liegt, weil auf der langwelligen Seite bei fast allen Metallen die Reflektion maximal wird. Damit wird prozentual mehr Leistung im Medium absorbiert und die benötigte Laserleistung kann besser eingestellt werden. Für die Bildung von TiO aus einem Titanstab erwies sich 532 nm als sehr geeignet. Bei der Ablation entstehen sowohl neutrale als auch elektrisch geladene Teilchen, welche häufig sogar im Überschuss vorliegen.

Durch Stöße des verdampften Targetmaterials mit dem Trägergas, das als kurzer Gaspuls nur in die Kammer der Laserablation gegeben wird, kühlt das entstehende Plasma ab und es bilden sich Cluster verschiedener Größe, die die Kammer durch eine kleine Öffnung verlassen. Da die Oberfläche des Titanstabs stets mit einer dünnen Oxidschicht überzogen ist, befindet sich im ablatierten Material immer genügend Sauerstoff um die Existenz von TiO im Clusterstrahl zu ermöglichen. Der Druckunterschied zwischen der Laserablationskammer und der umgebenden Vakuumkammer beträgt im Betrieb einige Zehnerpotenzen, sodass sich eine Überschallexpansion ausbilden kann.

3.1.3 Überschallexpansion

Neben dem Druckunterschied zwischen der Clusterquelle und der Vakuumquelle sind auch einige Konstruktionsparameter der Apparatur für die Ausbildung einer stabilen Überschallexpansion von Bedeutung. Die Anzahl der Parameter ist jedoch stark vom Quellentyp abhängig, sodass hier nur auf die zwei Wichtigsten eingegangen werden soll: Abstand der Düse zum Strahlabschäler und die Strahlabschälerform. Diese Parameter lassen sich meistens nur mit belüfteter Quelle variieren und die Änderungen werden erst nach erfolgtem Evakuieren bemerkbar, sodass eine systematische Optimierung sehr zeitaufwendig ist. In der Literatur werden außerdem einige Düsenformen beschrieben, deren Einfluss auf die Clusterstrahlbildung allerdings in dieser Arbeit nicht näher untersucht wurde.^[42,45]

Der Abstand der Düsenöffnung vom Strahlabschäler hat nach Scoles einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung des Molekularstrahls.^[45] Bei zu geringem Abstand stört eine Schockwelle die durch die Strahlabschäleröffnung gebildet wird, die Ausbildung der molekularen Strömung, während bei zu großem Abstand hauptsächlich Intensität verloren geht. Um die Lage der Machscheibe muss man sich im allgemeinen keine Gedanken machen, da bei den geringen Hintergrunddrücken von 10^{-5} mbar die freien Weglängen meistens größer als die Abmessungen der gesamten Vakuumapparatur sind. Strahlabschäler sind meist konisch geformte Hohlkegel mit sehr scharfkantigen Durchgangsöffnungen, die eine möglichst störungsfreie Übertragung der Molekularströmung in die nachgeschaltete Vakuumkammer (in Abbildung 3.1 als differentielle Druckstufe bezeichnet) realisieren sollen.

In Anlehnung an die Literatur ist die strömungsmechanische Situation um den Strahlabschäler (engl. skimmer) schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.^[5] Das Design des Skimmers wird allgemein als kritisch für die Molekularstrahlstabilität angesehen.

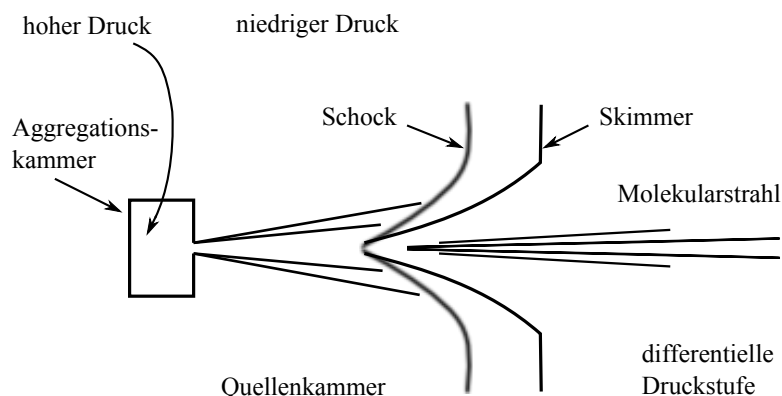


Abbildung 3.2 : Schematische Darstellung der Clusterquelle und Expansionszone mit Strahlabschäler: Aus der Aggregationskammer entweichen die aus dem Target herausgelösten Teilchen und das Trägergas in eine Zone mit deutlich niedrigerem Druck. Am Eingang des Strahlabschälers bildet sich zu den Außenkegelflächen eine Randschockfront aus. Der Molekularstrahl gelangt durch die Skimmeröffnung in die nächste Vakuumkammer.

Aus der Aggregations- oder Quellenkammer entweicht das Plasma zusammen mit dem Trägergas in die erste Kammer, die einen deutlich kleineren aber stark schwankenden Hintergrunddruck hat, da hier ein Großteil des Trägergases abgeführt werden muss. Die Cluster werden durch eine kleine Öffnung (Skimmer) in der ersten Kammer in die differentielle Druckstufe überführt, um den Hauptteil des Trägergases mit dem Vakuumsystem der ersten Kammer zu entfernen und in den weiteren Kammern einen stabilen und kleinen Betriebsdruck einstellen zu können. Die Öffnung zwischen den ersten beiden Vakuumkammern in Form eines konischen Hohlkegels zu gestalten, vermeidet die Ausbildung von Schockfronten in der Molekularstrahlumgebung, die zum Kollabieren des Strahls führen können. Der Öffnungswinkel des Skimmers sollte für eine möglichst gute Strahlqualität im Bereich von $30-45^\circ$ liegen. In Abbildung 3.2 ist ein Skimmer mit einem leicht nach innen gekrümmten Hohlkegel abgebildet, die für große Gasflüsse besser

geeignet sind als Skimmer mit geradem Hohlkegel. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Skimmer mit geradem Hohlkegel verwendet, weil diese etwas robuster in der Handhabung und einfacher zu fertigen sind.

3.1.4 Schematische Darstellung der Molekularstrahlapparatur

Als Abschluss dieses Unterkapitels sei die Molekularstrahlapparatur anhand der schematischen Flugbahn der Cluster und der einzelnen zuvor genannten Komponenten dargestellt. Zur Erzeugung des Plasmas trifft ein Laserstrahl in einer Heliumatmosphäre auf einen Metallstab, kurz darauf verlassen die Cluster die Molekularstrahlquelle durch eine schmale Düse. Der Hauptteil des Restgases wird am Skimmer abgestreift. Die positiv geladenen Cluster werden aus dem Strahl ausgelenkt und die neutralen Cluster werden von dem R2PI- oder dem MPI-Lasersystem ionisiert. Die erzeugten Ionenpakete werden im TOF-MS in Richtung Detektor beschleunigt und zeitaufgelöst detektiert.

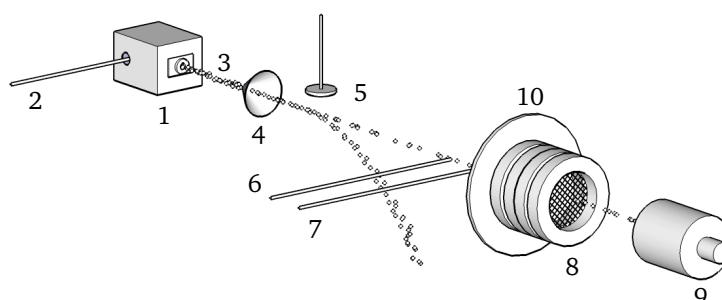


Abbildung 3.3 : Schema der Molekularstrahlapparatur zur spektroskopischen Untersuchung isolierter Metallcluster: In der Clusterquelle (1) entsteht durch einen Laserpuls eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers (2) ein Molekularstrahl (3), der durch einen Skimmer (4) abgeschält wird. Positiv geladene Clusterionen werden durch eine Ablenkelektrode (5) aus dem Strahl entfernt. Elektrisch neutrale Cluster werden orthogonal zur Flugrichtung von dem REMPI-Laserpuls (6) und im Abstand von ca. 5 cm vom Referenzlaser (7) kurz vor den Beschleunigungsnetzen (8) getroffen. In der Beschleunigungszone befindliche, ionisierte Cluster werden in Richtung Detektor (9) beschleunigt. Zur zusätzlichen elektrostatischen Abschirmung der Netze ist eine geerdete Metallscheibe (10) eingebaut. ^[46]

3.1.5 Elektrische Felder und Ionenpakete

Bei der Laserablation des Targetmaterials entstehen sowohl elektrisch neutrale als auch elektrisch geladene Cluster, die zusammen mit dem Heliumgas den Molekularstrahlpuls ausbilden. Die Clusterkationen, die bei der Laserverdampfung entstehen, können zur groben Voreinstellung der Auslösezeitpunkte des TOF-MS genutzt werden, weil die Clusterionenwolke über eine relativ lange Zeit im TOF-MS beobachtbar ist. Dass die Clusterkationen auch ohne Lasereinwirkung detektiert werden, ist für die zeitliche Grobabstimmung des Experiments zwar äußerst hilfreich, (siehe Unterkapitel 3.4) für das R2PI-Experiment müssen diese Kationen vor der Laseranregung aber unbedingt aus dem Strahl entfernt werden, da sie die Signale der R2PI vollkommen überdecken würden.

Schon mit kleinen konstanten elektrischen Feldern von einigen V/cm lässt sich die Flugbahn der geladenen Cluster stark genug stören, um sie aus dem Fokus des Flugzeitmassenspektrometers zu entfernen. Jedoch dürfen die elektrischen Feldlinien nicht bis in das Gebiet der Laserionisation der neutralen Cluster reichen. Um eine optimale Ionenausbeute mit möglichst kleiner räumlicher Ausdehnung zu erhalten, muss das Ionisationsgebiet sorgfältig von allen Störfeldern abgeschirmt werden. Eine möglichst kompakte Form der durch Photoionisation erzeugten Ionenpakete hilft den räumlichen Fokus der flugzeitmassenspektrometrischen Abbildung des Molekularstrahls schmal zu halten und damit die Massenauflösung nicht zu beeinträchtigen. Deshalb wird für die Ablenkung der Cluster, die schon bei der Clusterentstehung geladen sind, eine eigene Kammer (differentielle Druckstufe) mit guter elektrischer Abschirmung verwendet.

Während der Laseranregungsdauer von einigen Nanosekunden bewegen sich die Cluster im Molekularstrahl nur einige Mikrometer auf die Beschleunigungszone des Flugzeitmassenspektrometers zu. Für das Verständnis der zeitlichen Abläufe im Experiment kann wegen der schmalen Geschwindigkeitsverteilung von Überschallmolekularstrahlen davon ausgegangen werden, dass bei einer Laserspotgröße von typischerweise 1 cm^2 ein Ionenpaket gleicher Ausdehnung entsteht und sich nahezu unverändert in Richtung TOF-MS bewegt. Die Felder des TOF-MS dürfen also erst eingeschaltet werden, wenn sich der Hauptteil des entstandenen Ionenpakets innerhalb der Beschleunigungszone befindet. Dieser Zeitpunkt kann grob mittels der bekannten Flugstrecke und der Clustergeschwindigkeit abgeschätzt werden. Die Feinabstimmung wird bei gleichbleibenden sonstigen Einstellungen nach der Signalstärke im TOF-MS vorgenommen. In Abbildung 3.4 ist die Flugstrecke der Cluster von der Quelle bis zum TOF-MS schematisch dargestellt, um einerseits die Zeitabstimmung anhand der Konstruktion der Molekularstrahlapparatur und andererseits die Auswirkungen auf die maximale Clusterionenausbeute zu verdeutlichen.

Auf der horizontalen Ortskoordinate sind beispielhaft zwei hypothetische Startzeitpunkte ($t_{c,0}$ und $t_{c,1}$) von einzelnen Clustern gleicher Masse mit verschiedenen Fluggeschwindigkeiten ($v_{\alpha,0} < v_{\beta,0}$ und $v_{\alpha,1} < v_{\beta,1}$) verzeichnet, die die Positions- und Geschwindigkeitsverteilungen der erzeugten Cluster repräsentieren sollen. Die dunkelblau dargestellten Fluggeschwindigkeiten $v_{\alpha,0} < v_{\beta,0}$, gehören zu einem frühen Startzeitpunkt $t_{c,0}$ und die hellblau dargestellten Fluggeschwindigkeiten $v_{\alpha,1} < v_{\beta,1}$ gehören zu einem etwas späteren Startzeitpunkt $t_{c,1}$. Nach einer gewissen Flugzeit erreichen die Cluster die Ionisationszone a der R2PI-Laserstrahlen, was durch die hell- und dunkelblaue Linien gezeigt wird. Die erzeugten Ionenpakete sind je nach Startzeitpunkt durch dunkelblaue und hellblaue Rechtecke dargestellt. Wie in der vergrößerten Darstellung des Ionisationsgebietes a zu sehen ist, befinden sich hier hauptsächlich Cluster mit einer Verteilung von Fluggeschwindigkeiten, die zwischen $v_{\alpha,0}$ und $v_{\beta,0}$ liegen und zu einem frühen Startzeitpunkt $t_{c,0}$ gehören (dunkelblaue Linien). Außerdem befinden sich im Ionisationsgebiet a Cluster mit größerer Fluggeschwindigkeit $v_{\beta,1}$, die zu einem späteren Startzeitpunkt $t_{c,1}$ gehören und hellblau dargestellt sind. Die daraus erzeugten Ionenpakete, die als Rechtecke dargestellt sind, bewegen sich entsprechend ihrer ursprünglichen Fluggeschwindigkeit weiter auf das TOF-MS zu und werden beim Anlegen der TOF-MS-Spannungspulse detektiert, wenn die Verzögerung zwischen Clusterentstehung und Spannungspuls zur jeweiligen Flugzeit der Cluster passt.

Die Anzahl der detektierbaren Ionen wird also von der Entfernung des Ionisationsgebiets vom TOF-MS und den räumlichen Ausdehnungen von Laserionisationszone und TOF-Abzugsregion beeinflusst. Da die Flugstrecke der Cluster direkt proportional zur Flugzeit ist, ist die Positionsverteilung der Cluster, die zum Zeitpunkt $t_{c,0}$ gebildet werden, proportional zu der Geschwindigkeitsverteilung dieser Cluster. Die Geschwindigkeitsverteilung in Molekularstrahlen ist in der Regel deutlich schmäler als die Maxwell-Boltzmann-Verteilung in Gasen, weil bei der Expansion des Plasmas ins Vakuum ein großer Teil der Enthalpie in Strömungsenergie umgewandelt wird und zwar fast ausschließlich entlang der Strahlausbreitungsrichtung.^[5]

Die durch den R2PI-Prozess in einem bestimmten Zeitintervall und einem bestimmten Raumvolumen (Ionisationszeitraum) gebildeten Ionen sind also ein spezieller Ausschnitt aus der sich in Richtung TOF-MS bewegenden Cluster mit einer speziellen Geschwindigkeitsverteilung. Je nach Verzögerung zwischen der Ionisation und der Clustererzeugung werden auch Cluster ionisiert, die sich wegen ihres späteren Startpunktes $t_{c,1}$ und einer größeren Fluggeschwindigkeit in demselben Ionisationszeitraum (Abbildung 3.4.a) befinden. Letztendlich findet somit eine erste Geschwindigkeitsselektion mit einer durch die räumliche Breite der Laser bestimmten Genauigkeit statt, weil die Cluster, die sich wegen ihres Startzeitpunktes oder ihrer Geschwindigkeit nicht im Ionisationszeitraum befinden, sich der Detektion mit dem TOF-MS komplett entziehen. Bei der Detektion der Clusterionen mit dem TOF-MS findet eine weitere Geschwindigkeitsselektion statt, da nur die Clusterionen detektiert werden, die aufgrund ihrer Fluggeschwindigkeit und ihres Startzeitpunktes sich innerhalb des Detektionszeitraums des TOF-MS (Abbildung 3.4.b) aufhalten. Wegen der Proportionalität zwischen Position und Flugzeit der Cluster können etwa die Hälfte aller Clusterionen mit der Geschwindigkeit $v \pm \Delta v_{1/2}$ detektiert werden, wenn das Verhältnis aus Detektionsstrecke des TOF-MS (p) und der Flugstrecke zwischen Ionisation und Detektion (f) größer oder gleich dem Verhältnis aus Halbwertsbreite $\Delta v_{1/2}$ der Geschwindigkeitsverteilung der Clusterionen und der mittleren Clustergeschwindigkeit ist. Die Detektionszeit spielt hier nur eine untergeordnete Rolle, da Clusterionen, die zur Zeit des Anlegens der Abzugsspannungen außerhalb des TOF-MS sind, nicht durch das elektrische Feld in die Abzugsregion des TOF-MS hineingelangen können.

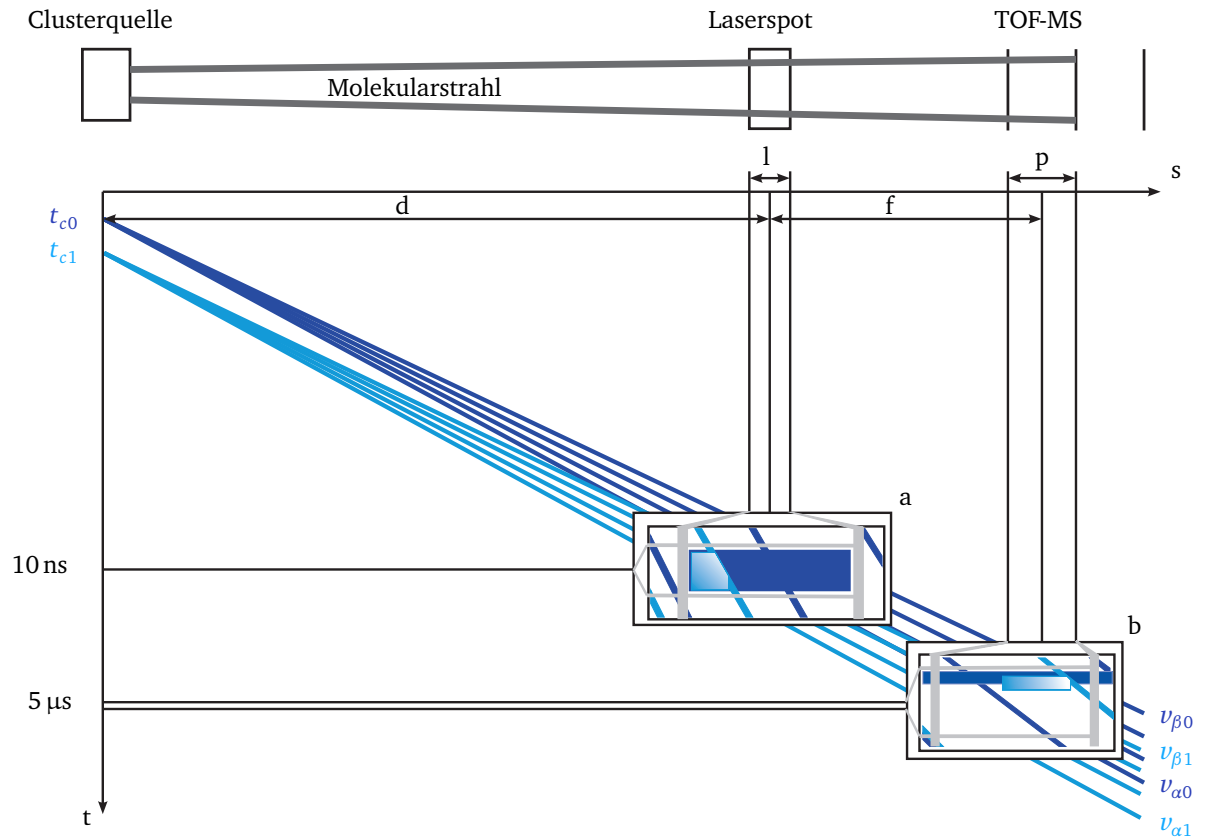


Abbildung 3.4 : Schematische Darstellung zur Zeitabstimmung von Laserpulsen und Ansteuerung des TOF-MS: Auf der horizontalen Ortskoordinate (s) sind beispielhaft zwei hypothetische Startzeitpunkte ($t_{c,0}$ und $t_{c,1}$) von einzelnen Clustern gleicher Masse mit verschiedenen Fluggeschwindigkeiten ($v_{\alpha,0} < v_{\beta,0}$ und $v_{\alpha,1} < v_{\beta,1}$) verzeichnet. Der Abstand d von der Clusterquelle zum Laserspot ist wichtig für die Zeitabstimmung zwischen dem Clusterpuls und den R2PI-Laserpulsen, die auf der Teilstrecke l der Molekularstrahlachse für die Ionisierung der TiO Moleküle sorgen. Der Abstand f von Laserspot zur Abzugsregion des TOF-MS der etwa 5 cm beträgt und eine Ausdehnung p von 1 cm entlang der Molekularstrahlachse hat, bestimmt die Verzögerung zwischen der Ionisation und dem Anschalten des Flugzeitmassenspektrometers. Die Abstände sowie die dazugehörigen Positionsänderungen sind aus Darstellungsgründen nicht maßstabsgetreu wiedergegeben. Auf der senkrechten Zeitachse ist die Pulsdauer des Laserpulses und der TOF-MS Steuerpulse angegeben. Zur Vereinfachung wurde in dieser Darstellung von einer einmaligen Ionisation und einer einmaligen Flugzeitmessung ausgegangen. Der Ionisationszeitraum a und der Detektionszeitraum b sind vergrößert dargestellt. Der MPI-Referenzlaser ist zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wird die Verzögerung von Laserpuls und TOF-MS auf den hypothetischen Startzeitpunkt $t_{c,0}$ eingestellt, werden zunächst nur die TiO Moleküle ionisiert und detektiert deren Fluggeschwindigkeit zwischen $v_{\alpha,0} < v_{\beta,0}$ liegen und zu der eingestellten Verzögerung passen. Sie sind durch das ungefüllte dunkelblaue Quadrat dargestellt. Da nur TiO Moleküle detektiert werden, für die beide Verzögerungen passend eingestellt sind, kann nur ein Ausschnitt aus der Geschwindigkeitsverteilung der TiO Moleküle spektroskopisch erfasst werden. Wenn es TiO Moleküle mit einem späteren Startzeitpunkt $t_{c,1}$ im Ionisationszeitraum gibt, die eine größere Fluggeschwindigkeit als $v_{\alpha,0}$ haben (wie $v_{\beta,1}$) werden diese ebenfalls spektroskopisch erfasst und sind als gefülltes hellblaues Quadrat dargestellt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass hier zwei Geschwindigkeitsselektionen stattfinden, die für das Experiment eine Begrenzung der Ionenausbeute darstellen und die spektroskopisch beobachteten Cluster leicht unterschiedliche Fluggeschwindigkeiten haben.

3.2 Lasersystem

Das Lasersystem besteht im wesentlichen aus einem Nd:YAG Laser, mehreren nicht-linearen, optischen Kristallen, einem Farbstofflaser, einer Wellenlängenreferenz und einer Verzögerungsstrecke.

Aus den Ausführungen in den Kapiteln Spektroskopie und Molekularstrahlapparatur ergeben sich bereits diverse Anforderungen an das Lasersystem, das die elektromagnetische Strahlung für das Experiment erzeugt. Bei Clusterspezies aus der vierten Reihe des Periodensystems muss für ein rotationsaufgelöstes Photoionisationsspektrum die maximale spektrale Linienbreite des Farbstofflasers kleiner als $0,1 \text{ cm}^{-1}$ sein. Wird von einer ungefähren Lebensdauer der Zustände im zehntel μs Bereich ausgegangen, muss die benötigte Leistung des Ionisationslasers einige mJ pro Puls betragen. Im folgenden soll etwas genauer darauf eingegangen werden, wie diese Anforderungen erfüllt werden.

3.2.1 Pump- und Ionisationslaser

Die Primärenergie für das gesamte Lasersystem liefert ein gütegeschalteter Nd:YAG Laser mit bis zu 800 mJ @ 1064 nm Ausgangsleistung und einer Pulsdauer von ca. 10 ns. Die Fundamentale dieses Lasers ist mit einer Photonenenergie von 1,2 eV für spektroskopische Zwecke im allgemeinen ungeeignet, kann aber sehr leicht in Strahlung umgewandelt werden, die spektroskopisch interessant ist. Obwohl Nd:YAG Laser im Gegensatz zu Excimerlasern nicht direkt zum optischen Pumpen von Farbstofflasern verwendet werden können, ist die Handhabung in der Regel einfacher als bei Excimerlasern, die in regelmäßigen Abständen gewartet werden müssen.

Zum optischen Pumpen des Farbstofflasers muss die Fundamentalwellenlänge des Nd:YAG Lasers zuerst mittels sogenannter nicht-linearer, optischer Kristalle frequenzverdoppelt werden. Diese nicht-linearen Prozesse werden an mehreren Stellen im Lasersystem genutzt, und beruhen darauf, dass die elektrische Polarisation in einem Medium als Taylorreihe der elektrischen Feldstärke beschrieben werden kann und in manchen Materialien die höheren Ableitungen der elektrischen Polarisation nach der Feldstärke ungleich Null sind. Damit wird die Erzeugung von zusätzlichen Wellenlängen in diesen Materialien möglich, sofern die Brechungsindices entweder über den Einfallswinkel oder die Temperatur angepasst werden. In dieser Arbeit wurde die Anpassung der Brechungsindices über den Einfallswinkel der Pumpwellenlänge relativ zum Kristall realisiert, wobei mitunter Winkелеinstellgenauigkeiten von wenigen Zehntelgrad notwendig waren. Für eine detaillierte Beschreibung der nicht-linearen Prozesse sei allerdings auf die einschlägige Literatur verwiesen.^[47]

Da in Farbstofflasern nur lineare optische Anregungen der Pumpwellenlänge ausgenutzt werden, sind nur Konversionen zu größeren Wellenlängen möglich. Somit muss die Auswahl der Pumpwellenlänge auf den gewünschten Wellenlängenbereich des Farbstofflasers abgestimmt sein. Die gängigen Tabellenwerke zu Laserfarbstoffen geben dem Experimentator Aufschluss über die wellenlängenabhängige Absorption der Farbstoffe und damit über mögliche Anregungswellenlängen für einen Ausgangswellenlängenbereich.^[48]

3.2.2 Farbstofflaser

Der Farbstofflaser ist die im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich am weitesten verbreitete durchstimbare Laserquelle. Zwei wesentliche Hauptmerkmale für die Auswahl eines geeigneten Farbstofflasers sind zunächst die Konversionseffizienz und die minimale Linienbreite der Ausgangsstrahlung. Die Konversionseffizienz bezeichnet hierbei den Prozentsatz an Ausgangsleistung bei einer eingestellten Wellenlänge zur eingebrachten Pumpleistung. Die Konversionseffizienz ist dabei in der Regel abhängig von der Pumpwellenlänge und weist über den Durchstimbereich von etwa 10 nm ein breites Maximum auf. Für die meisten Laserfarbstoffe können etwa 25 % Konversionseffizienz im Maximum des Durchstimbereichs erreicht werden.

Generell besteht ein Farbstofflaser stets aus einer Farbstofflösung, die sich zwischen dem Resonatorendspiegel und dem Auskoppelspiegel befindet, einer Wellenlängenselektion und der Optik, mit der die Pumpstrahlung auf den Farbstoff fokussiert wird. Als Wellenlängenselektion wird in den meisten Farbstofflasern ein Gitter verwendet. Die in der Farbstoffküvette eingebrachte Strahlungsenergie sorgt für eine Besetzungsinversion in den gelösten Farbstoffmolekülen.

Es zeichnen sich bei entsprechender Pumpleistung drei Farbreflexe im Bereich des Endspiegels ab: a) die parasitäre Oszillation, deren Kavität die Restreflektivität der Küvettenplatten bildet; b) die Oszillation zwischen dem Endspiegel und dem Gitter und c) die sogenannte verstärkte spontane Emission (engl.: Amplified Spontaneous Emission, ASE) als breiter Fleck.

Die Oszillation zwischen dem Endspiegel und dem Gitter, die im weiteren Aufbau verstärkt wird, ist im Allgemeinen nicht vollständig von der ASE zu trennen. Um zu einer kleinen Linienbreite zu gelangen, muss die Lage des Anregungsbereichs so eingestellt werden, dass möglichst wenig ASE in die Oszillatorachse fällt und gleichzeitig genügend Strahlung zur Überwindung der Resonatorverluste (auch Schwellenenergie, engl.: Threshold genannt) zur Verfügung steht. Um eine stabile Operation des Farbstofflasers zu gewährleisten muss diese Schwellwertbedingung so erfüllt sein, dass die statistischen Leistungsschwankungen des Pump lasers von weniger als zehn Prozent ausgeglichen werden. Die Strahlachse der ASE kann somit nicht beliebig weit gegenüber der Oszillatorachse verkippt werden, ohne die Schwellwertbedingung für die Farbstofflaseroperation zu verletzen, wodurch ein gewisser Anteil an breitbandiger ASE im Farbstofflaserstrahl unvermeidlich ist. In einigen Lasern werden auch spezielle Verfahren zur ASE Unterdrückung angewandt, die aber meist nicht allgemein auf alle Farbstofflaseranordnungen übertragbar sind.^[49]

Der in dieser Arbeit verwendete Farbstofflaser ist nach dem sogenannten Häntsch-Design konzipiert und um ein externes Etalon erweitert, mit dem die Linienbreite der Ausgangsstrahlung wahlweise um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zur ursprünglichen Linienbreite verkleinert werden kann.^[21] In Abbildung 3.5 ist der Aufbau der optischen Achse schematisch dargestellt. Nach der Anregung der Farbstoffmoleküle in der Oszillatorküvette wird die gebildete Strahlung ein zweites Mal durch dieselbe Farbstofflösung geleitet und dabei vorverstärkt. Die parasitäre Oszillation ist der Hauptgrund dafür, dass in fast jedem Farbstofflaser die Küvetten gegenüber der Strahlachse leicht verkippt aufgebaut werden, um eine leichtere Abtrennung dieses Strahls zu ermöglichen. Die ASE hat vergleichsweise viel Leistung und eine Linienbreite von mehreren nm und ist damit völlig ungeeignet für eine durchstimbare schmalbandige Strahlungsquelle. Um die Sättigungsverbreiterung bei den ersten beiden Anregungsschritten möglichst klein zu halten, werden hier nur jeweils 10 % der Pumpleistung zur Farbstoffanregung verwendet und der Großteil (80 %) der Pumpstrahlung wird in den Hauptverstärker fokussiert. Nach der Vorverstärkung wird der Farbstofflaserstrahl durch ein Galileisches Teleskop auf den dreifachen Querschnitt vergrößert, um im Hauptverstärker einen größeren Anteil an Farbstoffmolekülen mit der restlichen Pumpleistung anzuregen.

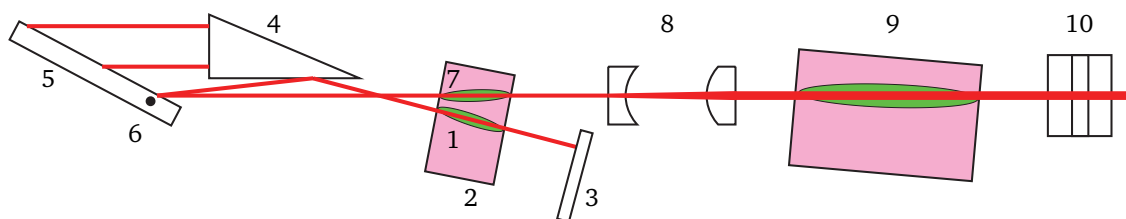


Abbildung 3.5 : Schematische Darstellung des Farbstofflasers in Seitenansicht: Die grünen Ellipsen in Farbstoffküvetten (2 und 9) stellen die fokussierte Strahlung (532 nm) des Pump lasers dar, der aus der Zeichenebene heraus die Küvetten bestrahlt. Der Resonator-Pumpfokus (1) erzeugt zuerst in der Resonator-Farbstoffküvette (2) die notwendige Besetzungsinversion, deren Emission vom Resonatorendspiegel (3) über den Prismen-Strahlaufweiter (4) auf das Littrow-Gitter (5) gelenkt wird. Vom Littrow-Gitter wird hauptsächlich die Grobauflösung des Lasers bestimmt. Diese Laserstrahlung trifft danach vom Prismen-Strahlaufweiter über den Angelpunkt des Gitters (6) erneut durch die erste Farbstoffküvette in den Vorverstärker-Pumpfokus (7), was bereits zu einer deutlichen Leistungsverstärkung führt. Das Zwischen-Teleskop (Galileischer Aufbau) (8) vergrößert den Strahldurchmesser etwa auf das Dreifache und ermöglicht die Ausrichtung der Strahlachse auf den Hauptverstärker (9) in den der Großteil der Pumpstrahlung (ca. 80 %) fokussiert wird. Der erzeugte Farbstofflaserstrahl passiert anschließend das optionale externe Etalon (10), dessen Ausrichtung zur Strahlachse durch einen präzisen Linearaktuator einstellbar ist und für die Feinauflösung des Lasers zuständig ist. Der Farbstoffkonzentrationsunterschied (von ca. 3 : 1) zwischen Resonator- und Hauptverstärker-Küvette ist durch die Farbtintensität der Küvetten angedeutet.

Der Winkel des externen Etalons vom Fabry-Perot-Typ, der zur Wellenlängenselektion im Hochauflösungsmodus verändert werden muss, kann mit einem Linearaktuator über einen Drehpunkt zur optischen Achse eingestellt werden. Ein Fabry-Perot-Etalon ist ein Beispiel für einen Frequenzfilter mit definierten Transmissionsmaxima, deren Frequenzabstand sich aus dem Ortsabstand der verspiegelten Oberflächen ergibt. Etalons werden in einer soliden (festen) oder Luftspalt-Ausführung verwendet, die den Brechungsindex des verwendeten Glastyps (meist ULE, engl.: Ultra Low Expansion) oder der Luft haben. Die Transmissionsmaxima können dann durch Winkelveränderung des Etalon oder Druckveränderung des eingeschlossenen Gases stufenlos durchgefahren werden. Häufig werden Etalons innerhalb der Laserkavität (engl.: intra-cavity-etalon) eingesetzt, um einen Einmodenbetrieb des Lasers zu ermöglichen. Dies erfordert aber zumeist eine sehr exakte Auslegung des Lasers inklusive des Etalons, während der externe Betrieb (zwar auf Kosten der Ausgangsleistung) einfacher möglich ist. Der konkrete Effekt des externen Etalons auf das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem wird am Ende des Unterkapitels 3.2.4 zusammen mit dem gesamten Lasersystem ausführlich beschrieben.

3.2.3 Wellenlängenkalisierung

Die Wellenlänge des Farbstofflasers in der Grob Auflösung wird durch den Winkel des Gitters bestimmt, der letztlich eine Feinabstimmung der Resonatorlänge bedeutet. Sodass es hier durch mechanische Veränderungen oder die thermische Ausdehnung sowohl der Optikhalter als auch der Optiken selbst zu Linearverschiebungen zwischen der tatsächlichen Wellenlänge und der Wellenlängenanzeige kommen kann. In Tabelle 3.1 sind einige thermische Ausdehnungskoeffizienten von Materialien angegeben, die häufig in Lasern eingesetzt werden. Zum Beispiel werden die Optikhalterungen häufig aus eloxiertem Aluminium hergestellt und viele Optiken werden aus Quarzglas oder Zerodur gefertigt. Damit ändert sich die Resonatorlänge bei einer Änderung der Umgebungstemperatur und es kann zu einem messbaren Versatz der Wellenlängenkalisierung kommen.

Tabelle 3.1 : Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient α einiger Materialien bei Raumtemperatur, die in Farbstofflasern verwendet werden^[50]

Material	$\alpha / 10^{-6} K^{-1}$
Aluminium	23,0
Quarzglas	0,5
Zerodur	<0,1
Stahl	11 - 25

Durch eine Änderung der Resonatorlänge infolge von Temperaturschwankungen von 1 K wird die Laserwellenlänge um ca. $0,01 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Der Brechungsindex der Luft im Resonator ändert sich bei Temperatur-, Luftdruck- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen ebenfalls in der Größenordnung 10^{-6} , sodass auch bei einer Temperaturstabilisierung des Lasers bis auf 0,1 K mit einer statistischen Laserwellenlängenschwankung von ca. $0,005 \text{ cm}^{-1}$ zu rechnen ist. Neben diesen statistischen Schwankungen der Wellenlänge können durch unsachgemäßen Umgang auch absolute Verschiebungen zwischen eingestellter und abgestahlter Wellenlänge auftreten, die wesentlich größer sein können. Um die Kalibrierung eines Farbstofflasers zu überprüfen, bieten sich dem Experimentator abhängig vom Spektralbereich mehrere Möglichkeiten an, von denen hier nur zwei genannt werden: Absorptionsmessung an Standards (Gas-Referenzzellen) und optogalvanische Spektroskopie an bekannten Systemen. Gas-Referenzzellen können sehr viele Absorptionlinien enthalten, wie bei elementarem Iod und sind deshalb für eine mit dem Experiment simultane Verfolgung der Wellenlängenänderung gut geeignet, sofern die grobe Kalibrierung des Lasers bereits etabliert ist. Anderenfalls kann es schwierig sein, die beobachteten Absorptionen eindeutig zuzuordnen und es müssen zuvor mit einer optogalvanischen Lampe, deren Absorptionen deutlich besser zu identifizieren sind, einige Kalibrationspunkte aufgenommen werden. In einer optogalvanischen Lampe wird ein Plasma erzeugt (zumeist von Edelgasen wie Neon und Argon) und der zu kalibrierende Laser ionisiert bestimmte Zustände in der Nähe der Ionisationschwelle, sodass ein elektrisches Signal entsteht. Diese Zustände sind meistens mehrere Nanometer voneinander entfernt und sind daher

leichter zu identifizieren als beispielsweise Iodabsorptionen, bei denen bis zu einige hundert Absorptionslinien auf einen Nanometer kommen. Das bedeutet aber, dass sich eine Iodzelle hervorragend eignet, um die korrekte Arbeitsweise des externen Etalons zu überprüfen. Für beide Referenzmessungen (aber insbesondere bei der optogalvanischen) ist eine gezielte Abschwächung der Laserstrahlung nötig, um die Sättigungsverbreiterung der Absorptionslinien von Neon, Argon oder Iod zu vermeiden. Das Ergebnis sowie das Vorgehen zur Wellenlängenkalibrierung ist am Ende des Unterkapitels 3.2.4 dargestellt.

3.2.4 Photoionisations-Lasersystem

Eine weiteres wichtiges Element des Lasersystems ist die bereits kurz erwähnte Verzögerungsstrecke, die dafür sorgt, dass der Laserpuls des Ionisationslasers einen etwa (3 – 5) m längeren Weg zum Einkoppelfenster der Molekularstrahlapparatur zurücklegt als der Farbstofflaserpuls. Hier sind verschiedene Spiegel-Anordnungen denkbar, bei denen Spiegelflächen auch mehrfach genutzt werden können. Das bedeutet, dass eine Verzögerung von ungefähr (10 – 15) ns zwischen den Laserpulsen eingestellt werden.

In der Abbildung 3.6 ist die schematische Anordnung der wichtigsten Komponenten des gesamten Lasersystems gezeigt. Im Farbstofflaser wird für die Experimente am TiO Molekül der Farbstoff 4-Dicyanomethylen-2-methyl-6-*p*-dimethylaminostyryl-4*H*-pyran (kurz: DCM) in Ethanol verwendet. Die Anregung dieses Farbstoffes mit der Frequenzverdoppelten Nd:YAG Wellenlänge (532 nm) ermöglicht einen Durchstimbereich zwischen (604 – 672 nm) bei einer maximalen Konversionseffizienz von 24 %.^[48]

Die Ionisationswellenlänge von 213 nm wird durch Summenfrequenzmischung aus der Fundamentalen und der Vervierfachen erzeugt und verlässt nach der Verzögerungsstrecke den Lasertisch in einem kleinen Winkel zum Anregungslaserstrahl. Der unkonvertierte Rest der Frequenzvervierfachte des Pumplasers mit einer Wellenlänge von 266 nm wird zur Referenzbildung ebenfalls in die Vakuumapparatur eingekoppelt. Zur Frequenzverdopplung und -vervierfachung werden Beta-Bariumborat (kurz: BBO)-Kristalle mit nichtlinearen optischen Eigenschaften verwendet, die entlang unterschiedlicher Ebenen im Kristallgitter geschnitten sind.

Ein Laserpuls des Nd:YAG-Pumplasers (1), mit einer mittleren Energie von 800 mJ/Puls, durchläuft über ein Umlenkprisma (2) einen Verdopplerkristall (3), in dem die zweite Harmonische der Fundamentalen generiert wird (engl.: Second Harmonic Generation, kurz: SHG). Über dichroitische Spiegel (4), die hochtransmittierend für 1064 nm und hochreflektierend für 532 nm sind (kurz: HT 1064, HR 532), wird die zweite Harmonische, mit einer mittleren Energie von 300 mJ/Puls, aussortiert und zum Pumpen des Farbstofflasers (5), der eine mittlere Ausgangsenergie von 60 mJ/Puls besitzt, eingesetzt. Aus dem nichtkonvertierten Teil der Strahlung wird die vierte Harmonische (FHG) mit einer mittleren Energie von 100 mJ/Puls erzeugt (6). Über dichroitische Spiegel (HT 1064/532, HR 266) (7) wird die Frequenzvervierfachte von der zweiten Harmonischen getrennt, die in einer Strahlfalle (S) endet. Die Fundamentale und die vierte Harmonische durchlaufen anschließend den Summenfrequenzgenerator (9). Dabei wird die fünfte Harmonische, mit einer mittleren Energie von 10 mJ/Puls, über eine Summenfrequenzmischung erzeugt. Über dichroitische Spiegel (HT 1064, HR 213) (10) wird die Frequenzverfünffachte umgelenkt, um eine zeitliche Verzögerung zum Farbstofflaser zu gewährleisten und schließlich mit dem Farbstofflaserstrahl so zusammengeführt, dass sie den Molekularstrahl an derselben Stelle kreuzen (11).

Die gewählte Verzögerungsstrecke im Experiment beträgt ca. 3 m, was einer zeitlichen Verzögerung von ca. 10 ns entspricht. Fast zeitgleich mit dem Farbstofflaser kreuzt der Referenzlaser (12) den Molekularstrahl und trifft Cluster mit einem früheren Startzeitpunkt oder einer höheren Fluggeschwindigkeit (vgl. Kapitel 3.1.4). Eine optogalvanische Lampe (13) ermöglicht eine Wellenlängenkalibrierung und die Messung der Linienbreite des Farbstofflasers.^[51] Diese kann zwar gleichzeitig mit der Aufnahme eines REMPI-Spektrums betrieben werden, ist aber für eine Feinkalibrierung auf wenige $0,01 \text{ cm}^{-1}$ zu breitbandig und ermöglicht keine kontinuierliche Verfolgung der tatsächlichen Ausgangswellenlänge, wenn der Farbstofflaser bei großer Leistung oder weit entfernt von einer optogalvanischen Linie arbeitet.

Alternativ zur optogalvanischen Wellenlängenkalibrierung kann durch die Verfolgung der Absorption in einer Iodzelle die Ausgangswellenlänge des Farbstofflasers mit einer fast dopplet so feinen Auflösung kontinuierlich verfolgt werden.

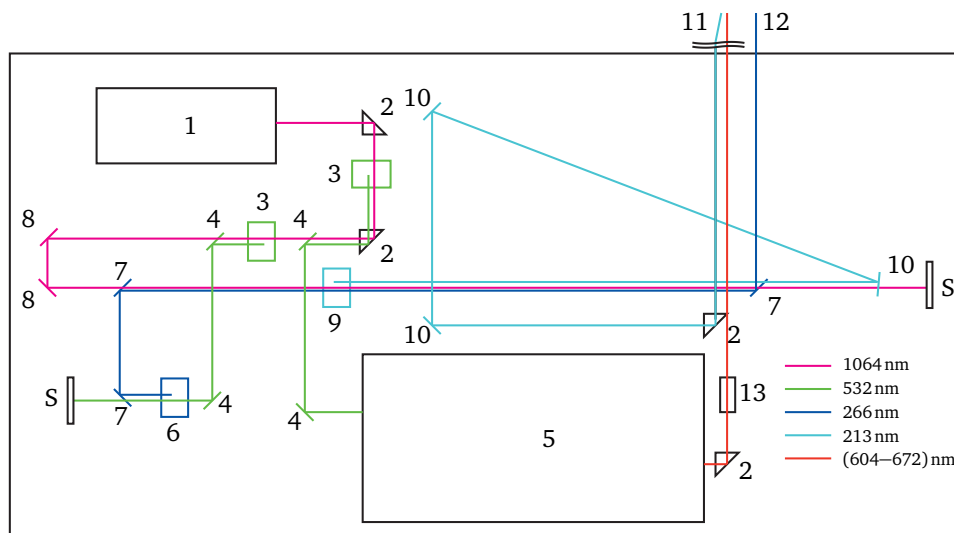


Abbildung 3.6 : Schematische Darstellung des Lasersystems: Der Nd:YAG-Pumplaser (1) wird über Umlenkprismen (2) durch einen BBO (SHG) (3) gelenkt. Über dichroitische Spiegel (HT 1064, HR 532) (4) wird die zweite Harmonische in den Farbstofflaser (5) eingestrahlt. Der nichtkonvertierte Teil durchläuft einen BBO (FHG) (6) und wird mit dichroitischen Spiegeln (HT 1064/532, HR 266) (7) zusammen mit der Fundamentalen über Umlenkspiegel (8) im BBO (SFG) (9) in die fünfte Harmonische umgewandelt. Weitere dichroitische Spiegel (HT 1064, HR 213) (10) dienen der Einstellung einer Weglängendifferenz zwischen Anregungs- und Ionisationslaser, die gemeinsam für den REMPI-Prozess sorgen. Das REMPI-Laserpaar (11) und der Referenzlaser (12) werden in die Apparatur eingekoppelt und bilden zwei Ionisationszonen im Molekularstrahl. Zur Kalibration des Farbstofflasers dient eine optogalvanische Lampe (13), oder eine Iodzelle (hier nicht dargestellt). Leistungsstarke aber nicht benötigte Teilstrahlen werden an sogenannten Strahlfallen (S) aufgefangen.^[46]

Dazu werden zwei Teilstrahlen von einem Spiegelrückseitenreflex des Farbstofflasers auf jeweils eine Photodiode gelenkt und ein Teilstrahl in eine Iodzelle eingebracht. Die Signale von beiden Photodioden ergeben ein typisches Iodabsorptionsspektrum, dessen Linien zusammen mit den tabellierten Werten der Iodabsorptionslinien eine sehr genaue Zuordnung der tatsächlichen Farbstofflaserwellenlänge ermöglicht.

Eine Obergrenze für die Linienbreite des Farbstofflasers kann mit Hilfe der optogalvanischen Lampe bestimmt werden, indem bei möglichst kleiner Laserleistung oder entsprechender Abschwächung des Lasers das Signal der Lampe in der Nähe eines intensiven optogalvanischen Übergangs wellenzahlaufgelöst aufgezeichnet wird. Für den Laserbetriebsmodus ohne Etalon ergeben sich Linienbreiten von $(0,100 \pm 0,002) \text{ cm}^{-1}$. Für den Etalon-Betriebsmodus wird mit Hilfe der Absorptionen in der Iodzelle eine Linienbreite von $(3,90 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Die wellenzahlabhängigen Iodabsorptionen werden durch einen Intensitätsvergleich der zwei Photodiodensignale des Referenzteilstrahls und des Teilstrahls der die Iodzelle passiert beobachtet, während die Etalondrehung die Wellenlänge des Farbstofflaserstrahls verschiebt. Ein kurzer Vergleich mit den Literaturdaten^[52] zeigt, dass für die Messungen am Titanoxid nicht notwendigerweise das Etalon eingesetzt werden muss, weil benachbarte Rotationslinien im TiO einen Abstand von ca. 1 cm^{-1} haben.

Wird der Farbstofflaser ohne Etalon betrieben kann die exakte Anregungswellenzahl des Lasersystems mit Hilfe der Absorption eines Teilstrahls in der optogalvanischen Lampe auch zusammen mit der Clusterdetektion gemessen werden. In dieser Arbeit betrug die Verschiebung der gemessenen Anregungswellenzahl gegenüber der angezeigten Anregungswellenzahl bei den Experimenten ohne Etalon $(0,095 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$. Mit Hilfe der Iodzelle, die ebenfalls einen schwachen Teilstrahl des Anregungslasers absorbiert, und nachgeschalteten Photodioden wird die Wellenzahlverschiebung im Etalon-Betriebsmodus des Farbstofflasers zu $(103,90 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt.

3.3 Flugzeitmassenspektrometer

Die Flugzeit-Massenspektrometrie (engl.: time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS) ist eine massenaufgelöste Detektionsmethode von Ionen, die bei der größenabhängigen Untersuchung von Clustern häufig eingesetzt wird^[53]. Der Name bezieht sich darauf, dass die Ionen aufgrund ihrer Flugzeit über eine bestimmte Strecke aufgetrennt werden. Indem die Ionen von elektrischen Feldern beschleunigt werden, erhalten Ionen mit gleichem Ladungsmasseverhältnis die gleiche Endgeschwindigkeit und benötigen eine bestimmte Flugzeit für die feldfreie Flugstrecke. Sofern alle untersuchten Ionen einen bestimmten Startpunkt und eine bestimmte Anfangsgeschwindigkeit haben, treffen alle Ionen mit einem Ladungsmasseverhältnis nach einer bestimmten Flugzeit am Detektor ein. Hier deuten sich schon zwei prinzipielle Schwierigkeiten der Flugzeitmassenspektrometrie an: Die unterschiedlichen Startpositionen und Anfangsgeschwindigkeiten der Ionen gleichen Ladungsmasseverhältnis begrenzen die Auflösung der Spektrometer.

3.3.1 Wiley-McLaren-Typ

Die unterschiedlichen Anfangsgeschwindigkeiten werden in sogenannten Wiley-McLaren-Typ TOF-MS [1955] kompensiert, indem ein zweites elektrisches Feld die Ionen nachfokussiert. Dieses elektrische Feld wird mit einer bestimmten Zeitverzögerung gegenüber dem Ersten angeschaltet und fokussiert Ionen mit kleineren Anfangsgeschwindigkeiten ebenfalls zeitlich auf den Detektor (Time-Lag-Focussing). Ionen mit längeren Flugwegen können über das Verhältnis der Spannungen ebenfalls zur gleichen Flugzeit auf den Detektor fokussiert werden, weil die erwartete längere Flugzeit durch die höhere kinetische Energie des zweiten elektrischen Feldes ausgeglichen wird. Bei der TOF-MS von Molekularstrahlen muss berücksichtigt werden, dass die elektrischen Felder erst angeschaltet werden dürfen, wenn die Ionen bereits in die Abzugsregion eingedrungen sind. Das kann mit schnellen Hochspannungsschaltern, die im Bereich von einigen ns Spannungen von mehreren kV schalten, erreicht werden. Neben der Ortsfokussierung ist die Abschirmung des Molekularstrahls von Störfeldern jeglicher Art sehr wichtig für die optimale Detektion der Ionen. Ein TOF-MS kann grundsätzlich sowohl orthogonal als auch kollinear zum Molekularstrahl angeordnet werden, sofern die Cluster, die bei kollinearer Anordnung nur durch Ihren Anfangsimpuls im Detektor ankommen, nicht die Messung stören. In beiden Fällen schließt sich an die Beschleunigungszone eine feldfreie Driftstrecke an, an deren Ende sich der Ionendetektor befindet. Die Abbildung 3.7 zeigt einen schematischen Vergleich zwischen kollinearen und orthogonalen Flugzeitmassenspektrometern.

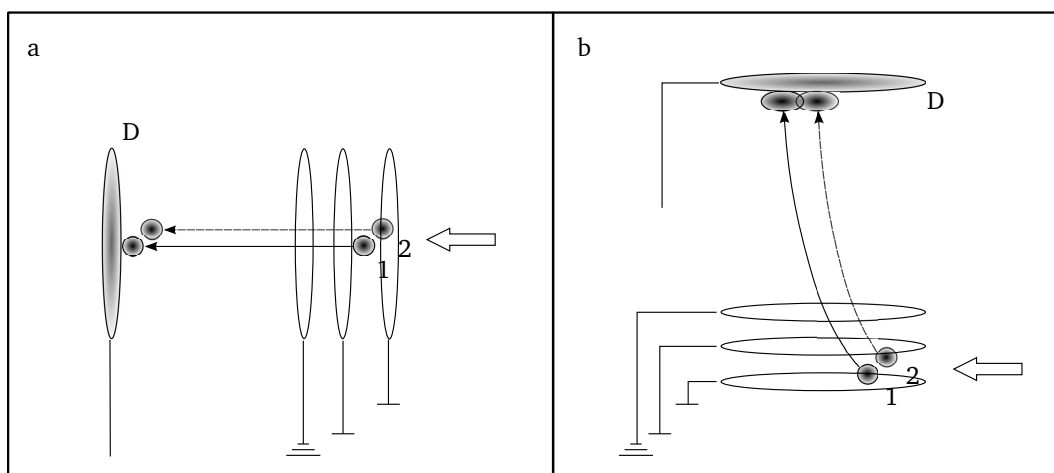


Abbildung 3.7 : a) kollinearer TOF-Aufbau: Die Clusterionenpakete (1 und 2) werden von elektrischen Feldern, die von geladenen Metallnetzen ausgehen in Molekularstrahlrichtung beschleunigt, die in Form eines breiten Pfeils angedeutet ist. Der Detektor, hier ein Even-Cup, ist mit D bezeichnet. b) orthogonaler TOF-Aufbau: Die Metallnetze, die die geladenen Cluster in Richtung Detektor (D) beschleunigen, sind quer zur Molekularstrahlachse angebracht.

Die orthogonale Anordnung hat bei der Molekularstrahluntersuchung den Vorteil, dass die Ionen in etwa die gleiche Anfangsgeschwindigkeit in Richtung Detektor haben und nur wenig über die Zeitverzögerung des zweiten elektrischen Feldes nachjustiert werden muss. Gleichzeitig entsteht der Nachteil, dass die Ionen mit großer Anfangsgeschwindigkeit den Detektor verfehlen. Auch für diese Problematik sind in der Literatur mehrere Lösungsansätze zu finden. Hat der untersuchte Molekularstrahl eine breite Geschwindigkeitsverteilung, ist ein kolineares TOF-MS aber sicher von Vorteil. Dies wurde auch experimentell in dieser Arbeit beobachtet. Mit dem TOF-MS im kolinearen Modus wurde eine Massenauflösung von $\frac{\Delta M}{M} = 123$ erreicht.

3.3.2 Ionendetektor

Der in dieser Arbeit zur Ionendetektion verwendete Even-Cup besteht aus einem einfachen Aluminiumzylinder, an dem eine Hochspannung von ca. -30 kV anliegt, sodass die auftreffenden Ionen genügend beschleunigt werden, um Sekundärelektronen aus dem Material herauszuschlagen^[54]. Diese Elektronen treffen durch eine seitliche Öffnung auf eine Fluoreszenzplatte, die vor einem Photomultiplier sitzt und die Apparatur gegen den Aussendruck abschließt. Die herausgeschlagenen Elektronen erzeugen in der Fluoreszenzplatte ein schwaches Leuchten, das von einem schnellen Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Diese Form der Detektion hat jedoch den Nachteil, dass die Streustrahlung sowohl des VerdampfungsLasers als auch der R2PI-Laser ebenfalls in den Photomultiplier gelangt und dort zu zusätzlichen aber leicht zu identifizierenden Signalen führt.

3.4 Elektronische Steuerung und Datenerfassung

Für eine Apparatur, die aus derart vielen Komponenten besteht, ist sowohl die Synchronisation der einzelnen Bauteile wie auch die Automatisierung des Messablaufs von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 3.8 ist die Verknüpfung der elektronischen Steuereinheiten des Experiments schematisch gezeigt. Die Öffnungsdauer des Heliumventils und der Zeitpunkt zum Auslösen der Laserpulse zur Ionisation der Cluster wird an Pulsgenerator I (kurz: PG I) eingestellt. Die ansteigende Flanke des Start-Pulses für das Heliumventil wird als Eingangstrigger für den Pulsgenerator II benutzt, der die Einschusszeit des VerdampfungsLasers auf das Target vorgibt sowie den Startpunkt für den Pulsgenerator III bestimmt. Der Pulsgenerator III sorgt für die Rotation des Targetstabes und die Aktivierung des Flugzeitmassenspektrometers. Der zweite Kanal von PG III wird im sogenannten Signalfolgemodus betrieben, wobei ausgehend von einem Startpuls bis zu 50 Pulse mit variabler Pulsbreite und Periodendauer generiert werden können. Im Experiment werden nach einer variablen Verzögerung für das Flugzeitmassenspektrometer zwei Pulse aus einem Startpuls erzeugt und damit die Hochspannungsschalter, welche die inneren Beschleunigungsnetze für etwas weniger als $5\text{ }\mu\text{s}$ auf eine Spannung von 2700 V und 2400 V setzen, zweimal kurz hintereinander betätigt. Der Photomultiplier, der die Spannungssignale erzeugt, ist an das digitale Speicheroszilloskop angeschlossen, das ebenfalls die Signale der Photodioden der Iodzelle aufzeichnet.

Die Abbildung 3.9 illustriert einen typischen Messablauf. Startpunkt der Sequenz ist ein etwa $600\text{ }\mu\text{s}$ breiter Rechteckpuls des Heliumventils, so dass die Aggregationskammer für etwa 2 ms mit Helium gefüllt wird. Innerhalb dieses Zeitfensters lösen die Blitzlampen des VerdampfungsLasers aus und es wird ein 10 ns Laserpuls auf den zuvor leicht weiter-rotierten Targetstab fokussiert. Etwa $500\text{ }\mu\text{s}$ später gelangen die ersten Cluster in die Spektroskopiezone und das REMPI-Lasersystem wird ausgelöst. Weitere $200\text{ }\mu\text{s}$ später werden die Beschleunigungsnetze des TOF-MS im Signalfolgemodus eingeschaltet. Die Anschaltzeiten der Netze von $2,5\text{ }\mu\text{s}$ sind ein Kompromiss aus ausreichender Fokussierung der Beschleunigungsnetze und möglichst geringer Beeinflussung des nachfolgenden Ionenpakets. Der Zeitabstand zwischen den Massenspektren des Referenz- und R2PI-Ionenpakets beträgt typischerweise $30\text{ }\mu\text{s}$, was durch die Flugzeit der Cluster für den räumlichen Abstand zwischen dem Kreuzungspunkt des R2PI-Laserpaars und dem Referenzlaser vorgegeben ist. Die Pulsbreiten der Laser und der Hochspannungspulse sind in der Illustration nicht verhältnismäßig dargestellt.

Das Vier-Kanal-Oszilloskop, das die Signale des Photomultipliers zeitaufgelöst misst, erhält das Startsignal zur Aufzeichnung des Massenspektrums über den Kanal T2 des PG III. Ein Kanal des Oszilloskops registriert die ionisierten Cluster,

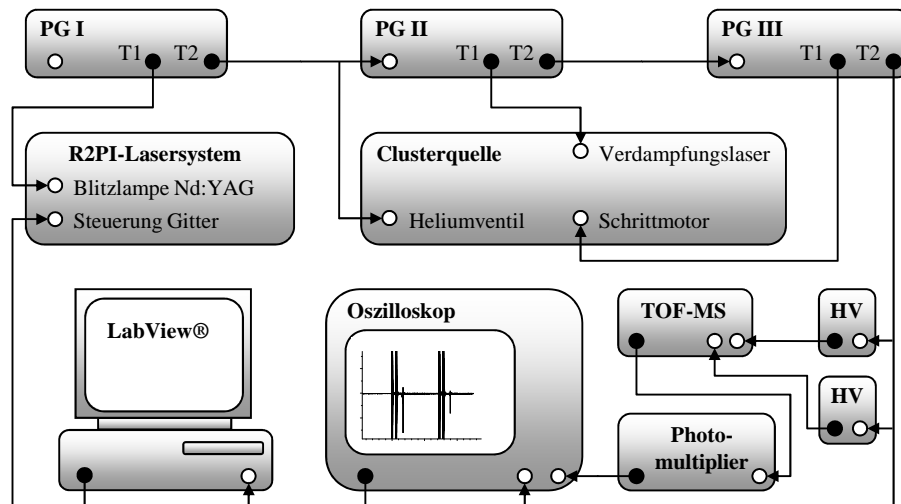


Abbildung 3.8 : Verknüpfung der elektronischen Steuereinheiten: Pulsgenerator PG I zur Steuerung des Heliumventils, PG II zur Einstellung der zeitlichen Verzögerung des Verdampfungslasers, PG III zur Steuerung des Schrittmotors und dem Ansteuern der Hochspannungsnetze, ein digitales Speicheroszilloskop zur Datenerfassung der Photomultiplier-Signale in Kombination mit einem Computer zur Steuerung der Messung. Drei Pulsgeneratoren zu verwenden vereinfacht die manuelle Bedienung und das Einstellen der Zeitkonfiguration des Messablaufs. Die Hochspannungsschalter (HV: engl. High Voltage) übersetzen die Signalspannungspulse des Pulsgenerators III mit entsprechenden Hochspannungsquellen (hier nicht gezeigt) in die Hochspannungspulse, die die Ionen auf den Detektor lenken.

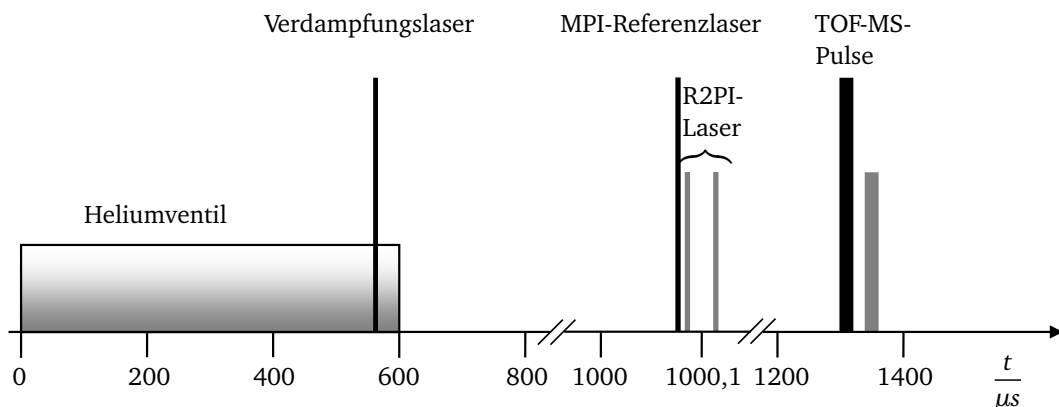


Abbildung 3.9 : Pulsfolge für eine komplette Messsequenz, gestartet durch das Öffnen des Heliumventils: Zunächst erfolgt der Laserpuls des Verdampfungslasers etwa 600 μs nach Öffnung des Heliumventils also bei einem bestimmten Heliumhintergrunddruck. Der ungefähren Flugzeit der Cluster entsprechend folgt ein Puls des Lasersystems nach etwa 1100 μs , der aus insgesamt drei Einzellaserpulsen besteht: MPI-Referenzlaser 266 nm, Farbstofflaser (643 – 660) nm und Ionisationslaser 213 nm. Nach weiteren 200 μs wird eine Signalfolge von zwei Hochspannungspulsen mit einem Abstand von etwa 30 μs an das TOF-MS angelegt. Die Zeitskala ist im Bereich der Laserpulse gestreckt dargestellt und mit der Balkenhöhe soll nochmal der Zusammenhang zwischen den Laserpulsen und den TOF-Pulsen angedeutet werden. Der erste TOF-MS-Puls wird auf die Flugzeit des Referenzionenpakets eingestellt und der zweite TOF-Puls auf die Flugzeit des R2PI-Ionenpakets.

die im vorgegebenen Zeitintervall von typischerweise 100 μs nach dem Startsignal im Photomultiplier detektiert werden. Zwei weitere Kanäle des Oszilloskops können zur Aufzeichnung der Photodiodensignale der Iodzelle verwendet werden, was eine kontinuierliche Erfassung der Wellenlängenfeinkalibrierung des Farbstofflasers ermöglicht. Die Massenspektren werden von einem Computerprogramm ausgelesen, das ebenfalls die Sollwellenlänge des Farbstofflasers einstellt. Die graphische Programmierumgebung *LabView 8.5* ermöglicht die automatisierte Abfolge des Messablaufs und der Wellenlängenänderung des Farbstofflasers, sodass für jede eingestellte Wellenlänge ein gemitteltes Massenspektrum aufgezeichnet und die relative Transmission der Iodzelle bestimmt wird.

4 Ergebnisse und Diskussion

Als Startpunkt für nachfolgende Experimente scheint es sinnvoll, die Leistungsfähigkeit der Methode abzuklären. Zum einen soll die erreichbare Auflösung des Lasersystems und zum anderen die Sensibilität, mit der sich Übergänge mit kleinen Übergangsdipolmomenten beobachten lassen, erprobt werden. Zusätzlich soll aus den Spektren die Besetzung von elektronischen und rotatorischen Zuständen bestimmt werden.

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wird ein gut untersuchtes System für den Funktionstest ausgewählt, das eine Vielzahl an elektronischen Zuständen besitzt und gut mit einer Laserverdampfungsquelle in die Gasphase gebracht werden kann. Es wird gezeigt, dass auch ein schwach erlaubter Übergang erfolgreich spektroskopiert werden kann. Die Besetzung von ausgewählten elektronischen Energieniveaus wird exemplarisch aus dem Spektrum abgeschätzt. Als Vorbereitung auf die Besetzungszahlanalyse der rotatorischen Zustände wird die Komplexität des Spektrums illustriert, indem eine spektroskopische Analyse von *Hocking et al.* nachvollzogen wird.^[52] Mit Hilfe einer Simulation auf der Grundlage der spektroskopischen Analyse wird die Besetzung der Rotationsenergieniveaus an dem beobachteten schwach erlaubten Übergang bestimmt. Es werden zwei Ansätze diskutiert, die zur Erklärung der gefundenen Besetzung der Rotationsenergieniveaus, welche nicht einer Boltzmannverteilung mit einer einheitlichen Temperatur entspricht, dienen können.

4.1 Experimente am Titan(II)oxid

Auf der Suche nach geeigneten Testmolekülen kommen zunächst Metalldimere in Betracht, die sich relativ leicht im Molekularstrahl erzeugen lassen,^[55] weil zweiatomige Moleküle oftmals ein recht einfach deutbares Absorptionsspektrum besitzen, sodass die Leistungsfähigkeit der Apparatur damit gezeigt werden kann. Homonukleare Metalldimere der Hauptgruppen im Periodensystem der Elemente sind in Bezug auf die zu erwartenden Spektren zwar einfacher in der Auswertung, geben aber zugleich nur wenig Möglichkeiten das Leistungsvermögen der Messanlage auszuloten und weisen in der Regel nur einige wenige erreichbare Zwischenzustände für ein R2PI-Experiment auf. Im Bereich der Übergangsmetalle hingegen ist mit einer etwas größeren Anzahl an Zwischenzuständen zu rechnen, aber auch mit etwas komplexer aufgebauten elektronischen Spektren. Es ist daher nützlich, ein bereits gut untersuchtes Molekül für die weiteren Experimente auszuwählen und die Herausforderungen der theoretischen Beschreibung eines Übergangsmetalloxids in Kauf zu nehmen. Das Titan(II)oxid ist wegen seiner Bedeutung in der Astrophysik^[56] gut spektroskopisch charakterisiert^[2] und bietet durch seine elektronischen Übergänge, von denen auch einige nur schwach erlaubt sind, Gelegenheit, die Temperaturen der elektronischen Freiheitsgrade und der Rotationsfreiheitsgrade im Molekularstrahl zu untersuchen.

Bei der Laserverdampfung von Titanmetall wird vor allem die mit Titanoxid passivierte Oberfläche abgetragen, sodass sich in der Heliumatmosphäre von Anfang an eine bestimmte Menge Sauerstoff befindet. Die experimentelle Herausforderung für die Ausbildung eines Molekularstrahls mit einer ausreichenden Menge an TiO besteht nun darin, die optimalen Verdampfungsbedingungen bezüglich Sauerstoffmenge in der Gasatmosphäre und Energieeintrag des Verdampfungslasers in das Metall zu finden. Wünschenswert ist dabei eine möglichst konstante Menge an TiO in jedem Molekularstrahlpuls, da damit die Mittlungszahl pro Wellenlängeneinstellung verringert und Messzeit gespart werden kann. Durch Variation der verschiedenen Parameter für die Erzeugung des Molekularstrahls gelang es, dass nach etwa zwei Stunden oder ca. 70000 Molekularstrahlpulsen ein zur Interpretation geeignetes R2PI-Spektrum erzeugt werden konnte.

Die Spektroskopie an den Zuständen des Titanoxids ist eine der komplexesten Fälle der elektronischen Spektroskopie zweiatomiger Moleküle überhaupt.^[57] In diesem offenschaligen System gibt es einen $X^3\Delta$ Grundzustand, der in drei Unterzustände aufspaltet und mehrere tiefliegende Zustände, die durch optische Anregung erreichbar sind. Der $B^3\Pi$ -Zustand, der ebenfalls in drei Unterzustände aufspaltet, scheint für das weitere Vorgehen besonders geeignet, weil seine Lebensdauer bekannt ist und aus LIF-Messungen bereits die ungefähre Intensitätsverteilung für einen Übergang abgeschätzt werden kann.^[3]

Ein guter Ansatzpunkt für die Diskussion der elektronischen Zustände im Titan(II)oxid ist das Molekülorbitalschema in Abbildung 4.1, das einem Übersichtartikel von *Merer et al.* ^[2] zu den 3d Metalloxiden entnommen ist.

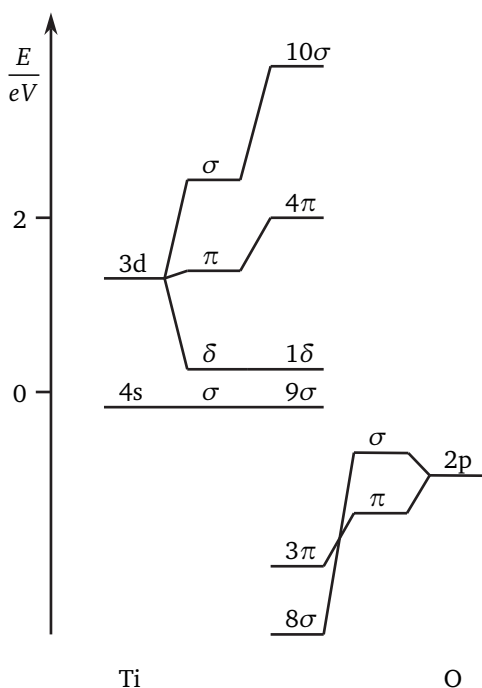


Abbildung 4.1 : Molekülorbitalschema für TiO: Auf der linken Seite sind die Energieniveaus des Titan gezeigt, die zur Beschreibung der chemischen Bindung des TiO relevanten sind. Auf der rechten Seite sind die bindingsrelevanten Energieniveaus des Sauerstoffs dargestellt. In der Mitte des Schemas ist die Verschiebung der Energieniveaus im Feld der Atomrümpfe von Ti und O angedeutet. ^[2]

Hier sind im Bild der Einelektronennäherung die Atomorbitale des Titans auf der linken Seite und die Atomorbitale des Sauerstoff auf der rechten Seite anhand ihrer Energiedifferenz zum Grundzustand dargestellt. Außerdem ist gezeigt, wie sich die Energien der Molekülorbitale von TiO mit abnehmenden Bindungsabstand zwischen Titan und Sauerstoff verändern. Da die Energieaufspaltung zwischen (9σ) und (1δ) sehr gering ist, kommt es zur Ausbildung eines Triplett-Grundzustandes. Die Elektronenkonfiguration $(8\sigma)^2(3\pi)^4(9\sigma)^1(1\delta)^1$ führt dabei zu dem $X^3\Delta$ Grundzustand. Es gibt daher prinzipiell zwei Möglichkeiten höhergelegene elektronische Zustände zu erreichen: a) ein Elektron aus einem metallatom-ähnlichen Molekülorbital (9σ , 1δ) wird in ein freies Orbital angeregt und b) ein bindendes Elektron aus einem vor allem am Sauerstoff zentrierten Molekülorbital (3π , 8σ) wird angehoben. Eine Anregung nach Schema b) ist mit einer Bindungslängenvergrößerung um etwa 10% verbunden, während sich die Bindungslänge bei Schema a) nur geringfügig ändert. Im Experiment wurde ein Übergang untersucht bei dem ein Elektron aus dem (9σ) in das (4π) Molekülorbital angeregt wird. Von den weiteren bekannten Elektronenkonfigurationen die *Merer et al.* ^[2] nennt, seien daher hier nur die Konfiguration des Endzustandes $(8\sigma)^2(3\pi)^4(1\delta)^1(4\pi)^1 B^3\Pi$ des in der Arbeit untersuchten Übergangs und eines $^3\Sigma$ -Zustandes $((8\sigma)^2(3\pi)^4(9\sigma)^1(10\sigma)^1)$ erwähnt, weil diese für die Beschreibung der beobachteten Spektren von Bedeutung sind. Wenn die elektronischen Zustände des TiO als die Basis für die Lösung des für Mehrelektronenproblems in der Orbitalnäherung ausgewählt werden, kann die Lösung der Schrödingergleichung als Matrix dargestellt werden, die nur von Null verschiedene Diagonalelemente aufweist, weil in der Orbitalnäherung alle Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Zuständen vernachlässigt werden. Ein experimentell offensichtlicher Nachteil der Orbitalnäherung ist, dass sie beispielsweise nicht erklärt, wieso bei einer Anregung des Elektrons aus dem (9σ) Orbital in das (4π) Orbital des TiO mehr als ein optischer Übergang beobachtet wird. Um die elektronische Spektroskopie am TiO genauer zu verstehen, ist es deshalb notwendig, die bei der Lösung der Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme verwendete Orbitalnäherung zu verbessern und mit Hilfe der Hundschen Kopplungsfälle eine geeignete Basis zur genaueren Beschreibung des Mehrelektronenproblems zu finden.

In dieser Basis wird die Entartung des Grundzustands $X^3\Delta_{1,2,3}$ und des $B^3\Pi_{0,1,2}$ -Zustands durch die Spin-Bahn-Kopplung im TiO aufgehoben und es entstehen je drei Subzustände, die zweifach bezüglich der Projektion des Bahndrehimpulsvektors \vec{L} bezogen auf die Kern-Kern-Verbindungsachse entartet sind. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Kopplung der molekularen Drehimpulse mit Hilfe der Russel-Saunders-Kopplung behandelt werden kann.^[58] Bei dieser Drehimpulskopplung werden die Drehimpulse für den Spindrehimpuls \vec{S} , den Bahndrehimpuls \vec{L} und den Gesamtdrehimpuls \vec{J} , sowie deren Projektionen auf die Kern-Kern-Verbindungsachse betrachtet und eine Basis an Zustandsfunktionen gewählt, die eine möglichst einfache Darstellung des elektronischen Systems in Bezug auf die Drehimpulsquantenzahlen erlaubt. Eine Beschreibung der Moleküle wird durch die Hundschen Kopplungsfälle, auf die noch eingegangen wird, erleichtert. Je nach Kopplungsfall wird ein Rotationszustand in dieser Darstellung zum Beispiel durch die Drehimpulsquantenzahl J , die Spindrehimpulsquantenzahl S , die Gesamtdrehimpulsquantenzahl Ω , sowie die Quantenzahl der Projektion des Bahndrehimpuls \vec{L} auf die Kernverbindungsachse Λ und die Quantenzahl der Projektion des Spindrehimpuls \vec{S} auf die Kernverbindungsachse Σ spezifiziert und ein elektronischer Zustand als $|J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$ abgekürzt, der die entsprechenden Schwingungs- und Rotationszustände enthält.

In der Matrizendarstellung werden Wechselwirkungen zwischen elektronischen Bewegungen im Molekül, die mit den Hundschen Kopplungsfällen erfasst werden, in von Null verschiedenen Nichtdiagonalelementen ausgedrückt. Wenn der exakte Hamiltonoperator alle möglichen Wechselwirkungen im Molekül beschreibt, gehört dazu eine unendlich große Matrix mit unendlich vielen Basiszuständen. Das Diagonalisieren der vollständigen Matrix würde auf die exakten Energieniveaus des beschriebenen Moleküls führen und damit die Lage der spektroskopischen Übergänge exakt erklären. Da bei einem spektroskopischen Experiment in der Regel nur ein kleiner Teil dieser Matrix zum Verständnis der Labordaten nötig oder von Interesse ist, besteht eine Möglichkeit der Beschreibung des Spektrums unter Umgehung einer unendlich großen Matrix darin, die Matrix aufzuteilen und nur bestimmte Teilbereiche der Matrix zu diagonalisieren. Die Abweichung dieser Lösungen von den exakten Lösungen können zusätzlich mit Hilfe der Störungstheorie abgemildert werden.

Die Aufteilung einer Matrix in Teilbereiche oder Matrixblöcke kann bezüglich der Quantenzahlen erfolgen, die die Zustände der Matrix klassifizieren, zum Beispiel in Blöcke mit gleichem Spindrehimpuls \vec{S} , also für die beobachteten Zustände beim Titanoxidmolekül mit der Spinquantenzahl $S = 1$. Eine besondere Bedeutung kommt bei der Auswertung der Matrix den Diagonalelementen zu, die den Erwartungswerten der Basiszustände entsprechen. Häufig kann für die Diagonalelemente eine einfache Beschreibung anhand der Quantenzahlen der Zustände im Hundschen Kopplungsfall gefunden werden. Die Nichtdiagonalelemente bei denen sich die Zustände in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden, erfordern meistens eine spezielle Auswertung auf die erst in Unterkapitel 4.3.2 eingegangen wird.

In der Tabelle 4.1 ist ein Ausschnitt aus der Wechselwirkungsmatrix mit gleichem Spindrehimpuls gezeigt, weil in der Regel die Wechselwirkungen zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Spindrehimpulsquantenzahl deutlich schwächer sind als alle Wechselwirkungen in dieser Teilmatrix.

Tabelle 4.1 : Ausschnitt aus der Wechselwirkungsmatrix der Σ -, Π - und Δ -Zustände im TiO, wobei jeder Block $(\langle X | \hat{H} | X \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$ mehrere Matricelemente symbolisiert, die mit den Projektionsquantenzahlen der Bahn- und Spindrehimpulse spezifiziert sind. Für die $|^3\Sigma\rangle$ -Zustände ist der Gesamtdrehimpuls Ω gleich der Projektion des Spindrehimpuls $\Sigma = -1, 0, 1$, ansonsten gilt $|\Omega| = \Lambda + \Sigma$. Ein $^3\Sigma$ -Zustand ist als Beispiel für einen Zustand angegeben, der die Feinstruktur des $\Delta - \Pi$ -Übergangs deutlich beeinflusst.

Zustand		$ ^3\Sigma\rangle$	$ B^3\Pi\rangle$	$ X^3\Delta\rangle$...
	Quantenzahlen	$ J S \Omega' = \Sigma \Lambda' = 0 \Sigma'\rangle$	$ J S \Omega' = 0, 1, 2 \Lambda' = 1 \Sigma'\rangle$	$ J S \Omega' = 1, 2, 3 \Lambda' = 2 \Sigma'\rangle$...
$\langle ^3\Sigma $	$\langle J S \Omega = \Sigma \Lambda = 0 \Sigma $	$(\langle ^3\Sigma \hat{H} ^3\Sigma \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$(\langle ^3\Sigma \hat{H} B^3\Pi \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$(\langle ^3\Sigma \hat{H} X^3\Delta \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$...
$\langle B^3\Pi $	$\langle J S \Omega = 0, 1, 2 \Lambda = 1 \Sigma $	$(\langle B^3\Pi \hat{H} ^3\Sigma \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$(\langle B^3\Pi \hat{H} B^3\Pi \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$(\langle B^3\Pi \hat{H} X^3\Delta \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$...
$\langle X^3\Delta $	$\langle J S \Omega = 1, 2, 3 \Lambda = 2 \Sigma $	$(\langle X^3\Delta \hat{H} ^3\Sigma \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$(\langle X^3\Delta \hat{H} B^3\Pi \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$(\langle X^3\Delta \hat{H} X^3\Delta \rangle)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$...
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\ddots

Die Gestalt der gezeigten Teilmatrix hängt stark von dem Hundschen Kopplungsfall ab, in dem das Molekül beschrieben wird, was sich schon an dem Satz von Quantenzahlen $|J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$ der Basiszustände andeutet. Die Hundschen Kopplungsfälle sind also ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur einer sehr genauen Beschreibung des Spektrums. Eine Erklärung des nicht rotationsaufgelösten Spektrums wird anhand der Basiszustände im Hundschen Kopplungsfall möglich, wenn die Hundschen Kopplungsfälle mit den beobachteten Intensitäten im Spektrum in Verbindung gebracht werden.

Die Beobachtung eines spektroskopischen Übergangs hängt nicht nur vom Energiespektrum des Moleküls ab, sondern auch der Stärke der Wechselwirkung mit der jeweiligen elektromagnetischen Strahlung. Die Intensitäten der im Experiment beobachteten Übergänge werden durch die Übergangsdipolmatrixelemente der Übergänge beschrieben. Obwohl die Intensitäten beobachteter elektronischer Übergänge mit den entsprechenden Übergangsdipolmatrixelementen exakt berechnet werden können, ist es in der Spektroskopie üblich, die Übergänge anhand von sogenannten Auswahlregeln in erlaubte und verbotene Übergänge einzuteilen. Dies ist jedoch nicht als strikte Klassifizierung anzusehen, sondern vielmehr als eine qualitative Aussage über die zu erwartende Intensität eines Überganges. So gibt es auch im Titan(II)oxid deutliche Intensitätsunterschiede zwischen diversen elektronischen Übergängen, die mit Hilfe der Auswahlregeln prinzipiell verständlich sind.

Die Auswahlregeln können in allgemeine Auswahlregeln und spezielle Auswahlregeln für bestimmte Hundsche Kopplungsfälle unterteilt werden. Diese Unterteilung erlaubt eine vereinfachte Auswertung des Übergangsdipolmomentes, sofern die Gesamtzustandsfunktion $|\Psi\rangle$ in guter Näherung durch einen Produktansatz $|\Psi\rangle = |\Psi_e\rangle * |\Psi_v\rangle * |\Psi_r\rangle$ aus elektronischen, vibratorischen und rotatorischen Anteilen darstellbar ist.^[57]

Die allgemeinen Auswahlregeln haben unabhängig vom konkreten Molekül und Zustand für jeden Übergang einen großen Einfluss auf die Intensität der Übergänge. Die Auswahlregeln, die sich aus den Hundschen Kopplungsfällen ergeben, sind als nicht streng anzusehen, da die beteiligten elektronischen Zustände häufig nicht eindeutig zu einem einzigen Kopplungsfall dazugehören. Die Einteilung in fünf Hundsche Kopplungsfälle (a)-(e) erlaubt eine vereinfachte Beschreibung der molekülinternen Drehimpulskopplung, wobei die einzelnen Kopplungsfälle als Grenzfälle bezüglich der Stärke der Wechselwirkung der verschiedenen Drehimpulse zu verstehen sind.

Die Zuordnung von elektronischen Zuständen zu bestimmten Hundschen Kopplungsfällen ist für die Analyse spektroskopischer Übergänge bezüglich der beteiligten Quantenzahlen sehr hilfreich, weil sie eine Erklärung des beobachteten Absorptionsspektrums in Abhängigkeit eines möglichst einfachen Satzes von Quantenzahlen erlaubt und gleichzeitig eine Abschätzung der Übergangsintensität ermöglicht. Deshalb werden im Folgenden die Hundschen Kopplungsfälle kurz vorgestellt und ein Teil des elektronischen Spektrums gezeigt, bevor in Kapitel 4.3 eine verbotene Subbande rotationsaufgelöst untersucht wird und die Intensitäten der verbotenen Rotationsübergänge unter Verwendung des angedeuteten Zusammenhangs zwischen Hundschen Kopplungsfall und Matrixdarstellung der elektronischen Zustände rotationsaufgelöst simuliert werden.

Der Hundsche Kopplungsfall (a) zeichnet sich durch eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen der Rotationsbewegung der Kerne und der Elektronenspin- und Bahnbewegung aus, wobei die Elektronenbewegung sehr stark an die Kernverbindungsachse gekoppelt ist. Der elektronische Gesamtdrehimpuls $\vec{\Omega}$ bestehend aus dem Spindrehimpuls \vec{S} und dem Bahndrehimpuls \vec{L} , der auch im rotierenden Molekül gut definiert ist, bildet mit dem Rotationsdrehimpuls \vec{R} den Gesamtdrehimpuls \vec{J} . Der Vektor \vec{J} hat eine konstante Länge und einen festen Winkel relativ zur Kern-Kern-Verbindungsachse. Die Vektoren \vec{L} und \vec{S} präzedieren um die Kern-Kern-Verbindungsachse, während $\vec{\Omega}$ eine Nutationsbewegung um \vec{J} ausführt. Die Abbildung 4.2 verdeutlicht diese Situation in Form eines Vektordiagramms. Die Rotationsterme F_v sind ohne Berücksichtigung der Zentrifugaldehnung im Hundschen Kopplungsfall (a) gegeben durch:

$$F_v(J) = B_v(J(J+1) - \Omega^2) , \quad (4.1)$$

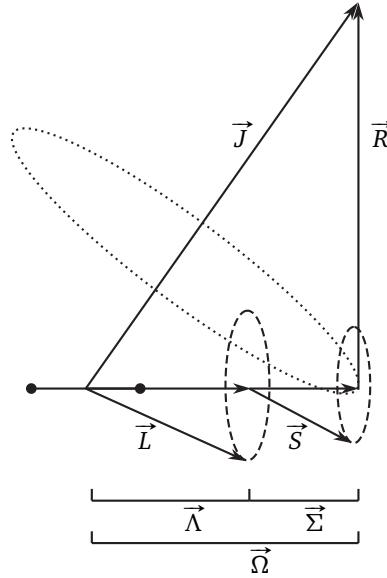


Abbildung 4.2 : Vektordiagramm zur Veranschaulichung der Drehimpulskopplung im Hundschen Kopplungsfall (a). Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} , der Rotationsdrehimpuls \vec{R} , der Bahndrehimpuls \vec{L} , der Spindrehimpuls \vec{S} , der elektronische Gesamtdrehimpuls $\vec{\Omega}$, sowie Projektion des Bahndrehimpuls $\vec{\Lambda}$ und des Spindrehimpuls $\vec{\Sigma}$ auf die Kernverbindungsachse sind eingezeichnet. Die Präzessionsbewegungen von \vec{L} und \vec{S} sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Nutationsbewegung von $\vec{\Omega}$ und \vec{R} um den Gesamtdrehimpuls \vec{J} ist als gepunktete Linie abgebildet.

wobei J die Gesamtdrehimpulsquantenzahl und B_v die Rotationskonstante ist. Der Index v soll andeuten, dass für jeden Schwingungszustand mit der Schwingungsquantenzahl v eine eigene Rotationskonstante angegeben werden kann.

Die Quantenzahl Ω beschreibt den auf die Kern-Kern-Verbindungsachse projizierten elektronischen Gesamtdrehimpuls $\vec{\Omega}$, der bei ungerader Elektronenanzahl halbzahlig und bei gerader Elektronenanzahl ganzzahlig ist. Da der elektronische Gesamtdrehimpuls $\vec{\Omega}$ ein Teil von \vec{J} ist, gibt es keine Energieniveaus mit $J < \Omega$, das heißt

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (4.2)$$

Falls die Quantenzahl des Elektronenbahndrehimpuls Λ Null aber der Spindrehimpuls \vec{S} von Null verschieden ist, dann ist die Bewegung des Spindrehimpulses nicht an die Kern-Kern-Verbindungsachse gekoppelt und somit ist $\vec{\Omega}$ nicht mehr definiert. Eine schwache oder ganz fehlende Kopplung von \vec{S} zur Kern-Kern-Verbindungsachse ist typisch für den Hundschen Kopplungsfall (b), wie er in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Die Projektion des Elektronenbahndrehimpuls $\vec{\Lambda}$ und der Drehimpuls der Kernbewegung \vec{R} bilden einen resultierenden Vektor \vec{N} , der den Gesamtdrehimpuls ohne Spin wiedergibt und durch die Quantenzahl

$$N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots \quad (4.3)$$

beschrieben wird. Dabei ist Λ wieder die Quantenzahl, die die Projektion von \vec{L} auf die Kern-Kern-Verbindungsachse angibt.

Der Drehimpuls \vec{N} und der Spindrehimpuls \vec{S} bilden den Gesamtdrehimpuls \vec{J} , der folgende Werte annehmen kann:

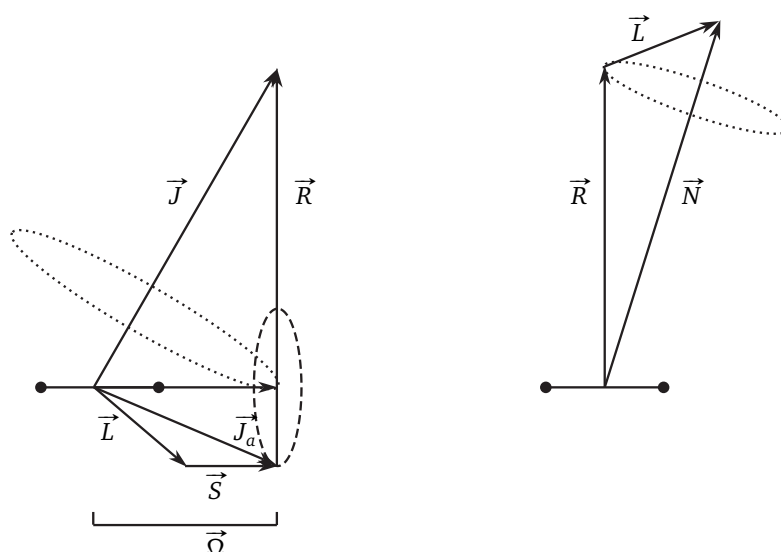


Abbildung 4.4 : Vektordiagramme zur Veranschaulichung der Drehimpulskopplung im Hund'schen Kopplungsfall (c) und (d). (c): Gesamtdrehimpuls \vec{J} , elektronischer Drehimpuls \vec{J}_a , Bahndrehimpuls \vec{L} , Spindrehimpuls \vec{S} , Drehimpuls der Kernbewegung \vec{R} , Projektion des elektronischen Drehimpuls auf die Kernverbindungsachse $\vec{\Omega}$ (d): Gesamtdrehimpuls ohne Spin \vec{N} , Drehimpuls der Kernbewegung \vec{R} und Bahndrehimpuls \vec{L} . Die Nutationsbewegungen von $\vec{\Omega}$ um \vec{J} im Fall (c) und \vec{R} um \vec{N} im Fall (d) sind als gepunktete Linien angedeutet.

Dabei bezeichnet A die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung und B die Rotationskonstante. Anhand der Tabelle 4.2 kann dann auch ein geeigneter Basissatz zur quantenmechanischen Beschreibung des Moleküls ausgewählt werden.

Tabelle 4.2 : Übersicht zu den Hund'schen Kopplungsfällen, ihren zugehörigen guten Quantenzahlen und der Beziehung zwischen elektronischer Energie E_e , Spin-Bahn-Energie E^{SO} und Rotationsenergie E^{ROT} . Zusätzlich zu den Drehimpulsquantenzahlen der Hund'schen Kopplungsfälle aus den Abbildungen 4.2, 4.3 und 4.4, ist hier die Quantenzahl n als Platzhalter für den elektronischen Zustand (z.Bsp. X, B, A...) eines Moleküls angegeben. ^[59,60]

Kopplungsfall	Quantenzahlen	Voraussetzungen
(a)	$n, J, S, \Lambda, \Sigma, \Omega$	$E_e \gg E^{SO} \gg E^{ROT}$
(b)	n, J, S, N, Λ	$E_e \gg E^{ROT} \gg E^{SO}$
(c)	n, J, J_a, Ω	$E^{SO} \gg E_e \gg E^{ROT}$
(d)	n, J, S, L, R, N	$E^{ROT} \gg E_e \gg E^{SO}$
(e)	n, J, J_a, R	$E^{SO} \gg E^{ROT} \gg E_e$

Bei einem Molekül mit mehreren elektronischen Zuständen, die sich in der Rotationskonstante und der Spin-Bahn-Wechselwirkung unterscheiden, muß die Zuordnung zu einem Hund'schen Kopplungsfall für jeden elektronischen Zustand einzeln ausgeführt werden. Für das TiO Molekül werden hier nur die $X^3\Delta$ - und $B^3\Pi$ -Zustände betrachtet, weil diese am beobachteten spektroskopischen Übergang beteiligt sind. Dazu werden die $X^3\Delta$ - und $B^3\Pi$ -Zustände unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung in Abbildung 4.5 gezeigt.

Aus Abbildung 4.5 kann eine Spin-Bahn-Aufspaltung von ca. 100 cm^{-1} im $X^3\Delta$ -Zustand abgelesen werden. Bei einer Rotationskonstante von $\approx 1\text{ cm}^{-1}$ ist damit leicht zu erkennen, dass der $X^3\Delta$ Grundzustand des TiO mit dem Hund'schen Kopplungsfall (a) gut beschrieben werden kann, solange die Rotationsbewegung nicht deutlich angeregt ist, weil die elektronischen Anregungsenergien im Bereich von 10000 cm^{-1} liegen. Bei dem $B^3\Pi$ -Zustand ist die Spin-Bahn-Aufspaltung mit ca. 20 cm^{-1} deutlich verringert, sodass hier schon bei einer mäßigen Rotationsanregung der Hund'sche Kopplungsfall (a) in (b) übergeht. Da die Hund'sche Kopplungsfälle (c), (d) und (e) beim TiO nicht auftreten, werden im nachfolgenden nur noch die Kopplungsfälle (a) und (b) berücksichtigt.

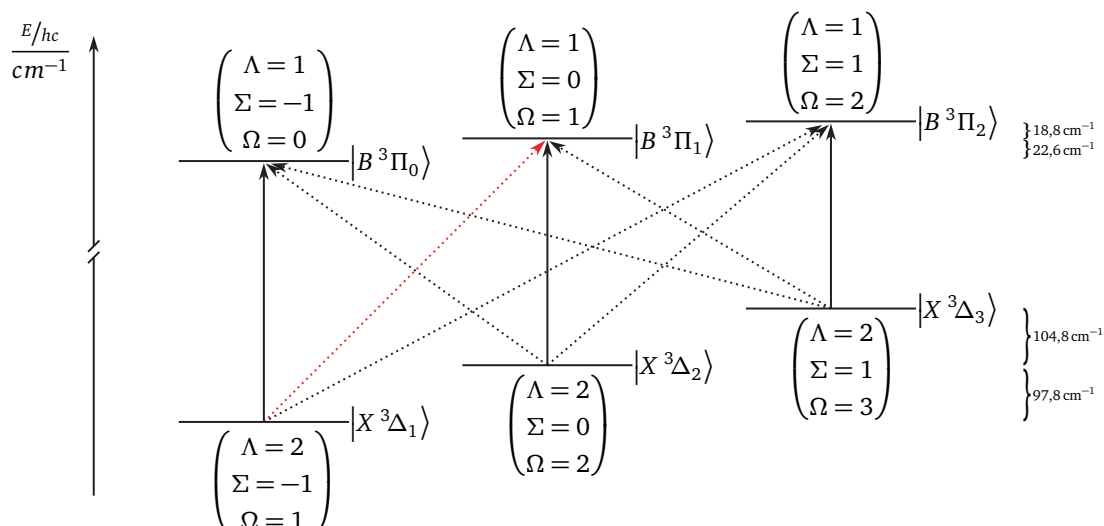


Abbildung 4.5 : Spin-Bahn Aufspaltungsmuster der $|X^3\Delta\rangle$ - und $|B^3\Pi\rangle$ - Zustände. Für die Darstellung der Zustände wird zunächst davon ausgegangen, dass bei geringer Rotationsanregung jeder gezeigte Zustand durch den Hundschen Kopplungsfall (a) beschrieben wird. Alle senkrechten Übergänge sind für den Hundschen Kopplungsfall (a) erlaubt. Die nur schwach erlaubten Übergänge sind gestrichelt eingezeichnet. Der $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergang ist zusätzlich rot markiert, weil er in dieser Arbeit genauer untersucht wird. Die gezeigten Subzustände haben jeweils einen Satz an Schwingungs- und Rotationszuständen, die in diesem Schema nicht dargestellt sind, weil eine Schwingungswellenzahl von ca. 1000 cm^{-1} im Vergleich zu den Spin-Bahn-Aufspaltungen von $20 - 100\text{ cm}^{-1}$ der elektronischen Zustände so groß ist, dass sich die Banden der elektronischen Übergänge zwischen Subzuständen mit zwei bestimmten Schwingungsquantenzahlen (ν'' und ν') nicht überschneiden und die Abstände der Rotationszustände mit 1 cm^{-1} zu klein für die gewählte Darstellung sind.

Um das Absorptionsspektrum qualitativ zu erklären, müssen die Auswahlregeln für dipolerlaubte Übergänge betrachtet werden. Zusätzlich zur allgemeinen Auswahlregel für Übergänge $\Delta J = 0, \pm 1$ gilt im Hundschen Kopplungsfall (a) und (b) $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ sowie $\Delta S = 0$. Zusätzlich gilt im Hundschen Kopplungsfall (a) $\Delta \Sigma = 0$ und $\Delta \Omega = 0, \pm 1$.^[57] Während im Hundschen Fall (b) die Auswahlregel für die Quantenzahl des spinlosen Gesamtdrehimpulses $\Delta N = 0, \pm 1$ gilt. Falls einer der beteiligten Zustände zum Kopplungsfall (a) gehört, und der andere zum Fall (b) verlieren diese speziellen Auswahlregeln ihre Gültigkeit und nur die Auswahlregeln, die gültig für beide Kopplungsfälle sind, bleiben erhalten. Die Intensitätsverhältnisse der beobachteten Übergänge im TiO legen eine Beschreibung des Spektrums im Hundschen Kopplungsfall (a) nahe. Für große Rotationsquantenzahlen geht dieser Kopplungsfall zwar in den Kopplungsfall (b) über, aber die Besetzung der Rotationsenergieniveaus im beobachteten Spektrum ist als Folge der Überschallexpansion stark zu kleinen Quantenzahlen verschoben, sodass dieser mögliche Beschreibungswechsel hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt sei.

Für die quantitative Beschreibung der beobachteten Intensitäten im Spektrum hat die Wahl des Hundschen Kopplungsfalles nur Auswirkungen auf den Rechenaufwand. Solange die zu den Kopplungsfällen gehörenden Basissätze vollständig sind, erhält man die gleichen Ergebnisse. Der Zusammenhang zwischen Kopplungsfall, Basissatz, Energieniveauberechnung und Übergangsintensitäten wird in Kapitel 4.3.2 genauer ausgeführt.

Im Zusammenhang mit den Hundschen Kopplungsfällen müssen auch kurz die Mechanismen der sogenannten Entkopplung erwähnt werden^[59]. Als Entkopplungsmechanismen kennt man: Drehimpulsentkopplung (L-Entkopplung), Spinentkopplung (S-Entkopplung) und homogene spin-elektronische Störung. Diese drei Wechselwirkungen werden in der Born-Oppenheimer Näherung vernachlässigt, sind aber bei entsprechender spektroskopischer Auflösung zu beobachten. Die beginnende Drehimpulsentkopplung beispielsweise äußert sich experimentell in der sogenannten Lambdaverdopplung, indem ein benachbarter Σ -Zustand teilweise die Bahndrehimpulsentartung der Niveaus eines Π -Zustandes aufhebt. Diese Entkopplungsmechanismen haben hauptsächlich kleine Auswirkungen auf die energetische Lage der Übergänge und werden in Kapitel 4.3.2 näher behandelt, weil sie im TiO beobachtet werden.

Eine weitere wichtige Ursache von beobachteten Intensitätsunterschieden von Absorptionsbanden sind die Schwingungsauswahlregeln, die für elektronische Übergänge mit Hilfe der Franck-Condon-Faktoren quantitativ angegeben

werden können. Diese Faktoren können sowohl berechnet als auch experimentell bestimmt werden und geben das Intensitätsverhältnis zweier elektronischer Schwingungsbanden bei gleicher Besetzungszahl wieder.^[61,62]

Anhand der Franck-Condon-Faktoren für TiO kann abgeschätzt werden, dass für den gewählten elektronischen Übergang in der (0,0) Schwingungsbande, die alle rovibronischen Übergänge ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl ν umfasst, die intensivsten Absorptionen des elektronischen Übergangs enthalten sind. Diese Schwingungsbande enthält damit drei deutlich ausgeprägte, für den Hundschen Kopplungsfall (a) erlaubte Unterbanden $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_2$ und $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_3$ (durchgezogene schwarze Pfeile in Abbildung 4.5), falls beide Zustände nur zum Kopplungsfall (a) gehören. Infolge der geringen Spin-Bahn-Aufspaltung des $B^3\Pi$ -Zustands geht dieser Zustand allerdings schon bei geringer Rotationsanregung in den Kopplungsfall (b) über. Dadurch ergeben sich sechs weitere Unterbanden mit geringer Intensität $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_3$, $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_3$ und $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_1$. Diese schwach erlaubten Übergänge sind durch gepunktete Pfeile in Abbildung 4.5 dargestellt.^[57,63,64] Die schwach erlaubten Unterbanden erscheinen im Spektrum mit kleiner Intensität, da die Kopplung des Spindrehimpulses und des Bahndrehimpulses infolge der Molekülrotation teilweise aufgehoben wird. Das heißt, der Spindrehimpuls \vec{S} ist nur noch schwach an die Kernverbindungsachse gebunden, sodass es zu einem Übergang zum Hundschen Kopplungsfall (b) kommt und die entsprechenden Übergänge somit nicht mehr vollständig verboten sind.^[52] In der vorliegenden Arbeit wird der schwach erlaubte $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergang genauer untersucht, um vor allem auch die Detektionsempfindlichkeit der Molekularstrahlapparatur auszuloten (siehe Kapitel 4.3).

4.2 Der elektronische Übergang $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$

Die Spin-Bahn-Aufspaltung der elektronischen Zustände des TiO ist wesentlich kleiner als die Grundschwingungsfrequenz der Atomrümpfe, so dass sich die Rotationschwingungsspektren der einzelnen elektronischen Übergänge überlagern. Deshalb wird in der Literatur häufig von Schwingungsbanden gesprochen, bei denen die gleichen Schwingungsquanten aus unterschiedlichen elektronischen Zuständen beteiligt sind. Die (0,0)-Bande des $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$ Übergangs, die sich von 615 nm bis etwa 623 nm erstreckt, fasst somit alle Übergänge der Unterzustände mit der Schwingungsquantenzahlkombination $(\nu'', \nu') = (0, 0)$ zusammen und ist die intensivste Schwingungsbande des Übergangs. Andere Schwingungsübergänge wie der (1,1)-, der (1,0)- und der (0,1)-Übergang sind in der Literatur ebenfalls beschrieben und unter dem Namen *Coheur-Duner*-System bekannt.^[65]

In Abbildung 4.6 ist die (0,0)-Bande mit einer Wellenzahlschrittweite von $0,3 \text{ cm}^{-1}$ aufgezeichnet wurde zu sehen. Es zeichnen sich deutlich drei, für den Hundschen Kopplungsfall (a) erlaubte Unterbanden ab: der $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergang ist aufgrund der Besetzungszahlen der $^3\Delta$ -Zustände der Intensivste, der $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_2$ Übergang ist etwas schwächer und der $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_3$ Übergang ist aufgrund der deutlich schwächeren Besetzung des höher liegenden $^3\Delta_3$ -Zustands gerade noch zu erkennen. Die sechs intensitätsschwachen Banden im Spektrum gehören zu den schwach erlaubten Übergängen $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_3$ und $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_3$.

Um die Intensitätsverhältnisse im Sinne einer Besetzungszahlenanalyse auswerten zu können, ist es notwendig das qualitative Bild der Auswahlregeln durch die quantitative Beziehung zwischen Intensität I der Absorptionsbande und Übergangsdipolmoment μ zu ersetzen. Um ein Vergleich der integralen Intensitäten der Subbanden des beobachteten Übergangs zu erleichtern sind sie nochmals in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Das Übergangsdipolmoment faktorisiert nach der Born-Oppenheimer-Näherung in ein elektronisches Übergangsdipolmoment μ_e , den Franck-Condon-Faktor $\mu_{\nu', \nu''}$ und den Hönl-London-Faktor $S_{J', J''}$. Bei einem Intensitätsvergleich der unterschiedlichen Unterbanden, die zur hier gezeigten (0,0)-Bande gehören, ist der Franck-Condon-Faktor für alle Unterbanden gleich, da sie sich nicht in den Vibrationsquantenzahlen ν', ν'' unterscheiden. Da die Rotationsfeinstruktur noch nicht aufgelöst ist, muss auch der Hönl-London-Faktor nicht berücksichtigt werden. Innerhalb der Born-Oppenheimer Näherung ist somit das elektronische Übergangsdipolmoment μ_e , neben den Besetzungszahlen der Zustände, für die beobachtete Bandenintensität verantwortlich. Eine quantitative Erklärung für die Intensitätsunterschiede der Übergänge im Spektrum deren Anfangszustand dieselbe Besetzungszahl aufweist, ist möglich, wenn die Zustände im Sinne der Hundschen Kopplungsfälle als Kombination von (a) und (b) aufgefasst werden.

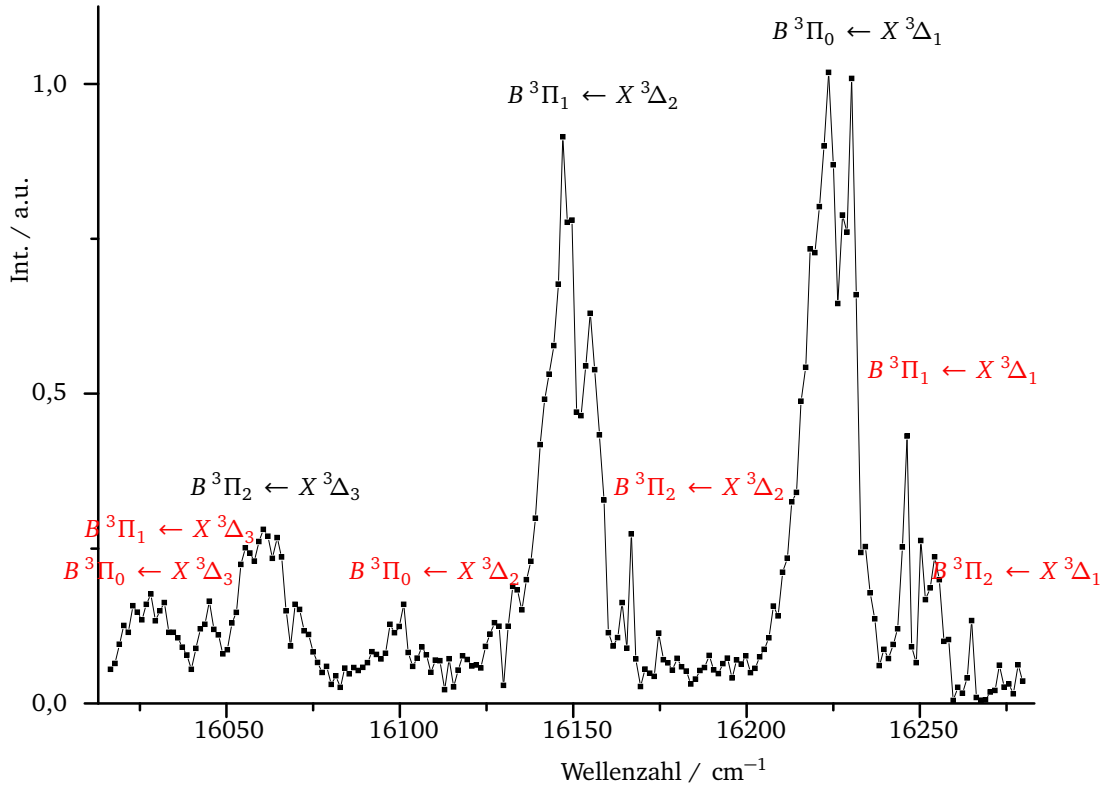


Abbildung 4.6 : (0,0)-Bande des $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$ Übergangs: Zwei erlaubte Unterbanden $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_1$ und $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_2$ dominieren das Spektrum. Der erlaubte $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_3$ Übergang hat infolge der Besetzungszahlen eine geringere Intensität. Außerdem sind sechs schwach erlaubte Übergänge $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_3$ und $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_3$ gezeigt.^[46] Die integralen Intensitäten der deutlich entsprechenden Übergänge sind nochmals in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3 : Integrierte Flächen $A_{k,m}$ mit $k = 0, 1, 2$ und $m = 1, 2, 3$ der Subbanden im $B^3\Pi_k \leftarrow X^3\Delta_m$ Übergang, normiert auf die Summe aller Flächen. Zur Abschätzung der Genauigkeit der Integration wurden die numerischen Integrale mit einer Stützstellenanzahl berechnet, die eindeutig dem jeweiligen Übergang zugeordnet werden kann und einer Stützstellenanzahl, die zwei Intensitätswerte knapp außerhalb des Überganges mit berücksichtigt.

Subbande	Wellenzahlbereich	Abk.	norm. Intensität	Kommentar
$B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_3$	16000...16030	$A_{0,3}$	$0,040 \pm 0,010$	teilweise von $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_3$ überlagert
$B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_3$	16016...16048	$A_{1,3}$	$0,075 \pm 0,002$	teilweise von $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_3$ überlagert
$B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_3$	16048...16081	$A_{2,3}$	$0,101 \pm 0,002$	
$B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_2$	16089...16120	$A_{0,2}$	$0,048 \pm 0,003$	
$B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_2$	16119...16161	$A_{1,2}$	$0,277 \pm 0,010$	teilweise von $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_2$ überlagert
$B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_2$	16161...16170	$A_{2,2}$	$0,044 \pm 0,010$	teilweise von $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_2$ überlagert
$B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_1$	16202...16238	$A_{0,1}$	$0,324 \pm 0,004$	
$B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$	16240...16259	$A_{1,1}$	$0,061 \pm 0,004$	
$B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_1$	16265...16280	$A_{2,1}$	$0,030 \pm 0,010$	

4.2.1 Die $B^3\Pi$ - und $X^3\Delta$ -Zustände im Hundschen Kopplungsfall (a) und (b)

Die Zustände $|^3\Delta\rangle$ und $|^3\Pi\rangle$ können durch einen Vergleich der jeweiligen Spin-Bahn-Aufspaltung mit der Rotationsenergie $E^{ROT} \propto BJ(J+1)$ anhand von Tabelle 4.2 für kleine Rotationsquantenzahlen J dem Hundschen Kopplungsfall (a) zugeordnet werden. Für den $|^3\Pi\rangle$ -Zustand ist das ungefähr bis J gleich acht erfüllt und für $|^3\Delta\rangle$ bis J gleich

20 und nur die im Kopplungsfall (a) erlaubten Übergänge haben bei diesen Rotationsquantenzahlen eine von Null verschiedene Intensität im Spektrum. Ab Rotationsquantenzahlen J größer als acht wird die Drehimpulskopplung für den $|^3\Pi\rangle$ -Zustand besser durch Fall (b) beschrieben und die Auswahlregel $\Delta\Omega \pm 1$ verliert ihre Bedeutung für die Erklärung der Übergangsintensitäten. Die Intensität der $\Delta\Omega \neq \pm 1$ -Übergänge steigt somit erst ab größeren Rotationsquantenzahlen stärker an, wo allerdings die Besetzungszahl der Rotationszustände bereits wieder abnimmt. Wird die integrale Intensität der $\Delta\Omega \pm 1$ -Übergänge als Summe über alle zugehörigen Rotationsübergänge aufgefasst, kann die Rotationsquantenzahlabhängigkeit $c(J)$ der Intensität im Hundschen Kopplungsfall (a) vom elektronischen Übergangsdipolmoment getrennt werden.

$$\sum_J \left| \langle ^3\Delta'_i | \hat{\mu} | ^3\Pi'_f \rangle \right|^2 = \frac{\mu_{\perp}^2}{2} \delta_{(i-1)f} \sum_J c(J), \text{ mit } \delta_{(i-1)f} = \begin{cases} 1, & \text{falls } i-1 = f \\ 0, & \text{falls } i-1 \neq f \end{cases} \quad (4.6)$$

Hierbei sind $^3\Delta'_i$ und $^3\Pi'_f$ mit $i = 1, 2, 3$ und $f = 0, 1, 2$ Zustände, deren Spin-Bahn-Kopplung exakt durch den Hundschen Kopplungsfall (a) beschrieben wird. Das senkrechte Übergangsdipolmoment μ_{\perp} ist in diesem Bild für alle Übergänge konstant, bei denen sich die Projektion des Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse Λ um ± 1 ändert. Diese Übergänge sind durch ihre charakteristischen Intensitätsverhältnisse von 1:2:1 zwischen den P-, Q- und R-Zweigen leicht zu unterscheiden von parallelen Übergängen mit $\Delta\Lambda = 0$, die keinen Q-Zweig und ähnlich intensive P- und R-Zweige aufweisen, aber in dem hier gezeigten Wellenzahlenbereich beim TiO nicht vorkommen.

Eine Möglichkeit das elektronische Übergangsdipolmoment abzuschätzen, besteht darin, die tatsächlich vorliegende Drehimpulskopplung der $|^3\Delta\rangle$ - und $|^3\Pi\rangle$ -Zustände des Moleküls durch Überlagerung von Zuständen des Hundschen Kopplungsfalls (a) $|^3\Delta'\rangle$ und $|^3\Pi'\rangle$ darzustellen:

$$|^3\Pi_k\rangle = \sum_{l=0}^2 c_{k,l}^{3\Pi} |^3\Pi'_l\rangle \quad (4.7)$$

$$|^3\Delta_m\rangle = \sum_{n=1}^3 c_{m,n}^{3\Delta} |^3\Delta'_n\rangle. \quad (4.8)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_{k,l}^{3\Pi}$ und $c_{m,n}^{3\Delta}$ hängen von dem Verhältnis von Spin-Bahn-Kopplungskonstante und Rotationskonstante ab und sind ein Maß für die Zugehörigkeit eines Zustandes zum Kopplungsfall (a) oder (b).

Da die $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$ Übergänge hier noch nicht rotationsaufgelöst beobachtet wurden, können die Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{3\Delta}$ und $c_{k,l}^{3\Pi}$ als konstant angesehen werden, obwohl sie von der Rotationsquantenzahl J und von dem Verhältnis der Rotationskonstante und der Spin-Bahn-Kopplungskonstante abhängen.^[59] Die komplex-konjugierten Entwicklungskoeffizienten beispielsweise $c_{m,n}^{3\Delta*}$ sind hier mit einem Asterix * gekennzeichnet.

Für die Entwicklungskoeffizienten der $X^3\Delta$ - und $B^3\Pi$ -Zustände, mit denen die Intensität der neun beobachteten Übergänge beschrieben wird, gilt die Beziehung $c_{i,j} = c_{j,i}^*$, sodass sich ein System aus neun quadratischen Gleichungen mit 12 Unbekannten ergibt. Beispielsweise lautet die Gleichung für das Übergangsdipolmoment das proportional zur Intensität des $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergangs ist:

$$\begin{aligned} \left| \langle ^3\Delta_1 | \hat{\mu} | ^3\Pi_0 \rangle \right|^2 &= \langle ^3\Delta_1 | \hat{\mu} | ^3\Pi_0 \rangle \langle ^3\Pi_0 | \hat{\mu} | ^3\Delta_1 \rangle \\ &= \left(\langle ^3\Delta'_1 | c_{1,1}^{3\Delta} + \langle ^3\Delta'_2 | c_{1,2}^{3\Delta} + \langle ^3\Delta'_3 | c_{1,3}^{3\Delta} \right) \hat{\mu} \left(c_{0,0}^{3\Pi} | ^3\Pi'_0 \rangle + c_{0,1}^{3\Pi} | ^3\Pi'_1 \rangle + c_{0,2}^{3\Pi} | ^3\Pi'_2 \rangle \right) \\ &\quad \cdot \left(\langle ^3\Pi'_0 | c_{0,0}^{3\Pi} + \langle ^3\Pi'_1 | c_{0,1}^{3\Pi} + \langle ^3\Pi'_2 | c_{0,2}^{3\Pi} \right) \hat{\mu} \left(c_{1,1}^{3\Delta} | ^3\Delta'_1 \rangle + c_{1,2}^{3\Delta} | ^3\Delta'_2 \rangle + c_{1,3}^{3\Delta} | ^3\Delta'_3 \rangle \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left| \langle {}^3\Delta_1 | \hat{\mu} | {}^3\Pi_0 \rangle \right|^2 = & \langle {}^3\Delta'_1 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_0 \rangle \langle {}^3\Pi'_0 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_1 \rangle c_{1,1}^{*3\Delta} c_{0,0}^{3\Pi} c_{0,0}^{*3\Pi} c_{1,1}^{3\Delta} + \langle {}^3\Delta'_1 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_0 \rangle \langle {}^3\Pi'_1 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_2 \rangle c_{1,1}^{*3\Delta} c_{0,0}^{3\Pi} c_{0,1}^{*3\Pi} c_{1,2}^{3\Delta} \\
& + \langle {}^3\Delta'_1 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_0 \rangle \langle {}^3\Pi'_2 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_3 \rangle c_{1,1}^{*3\Delta} c_{0,0}^{3\Pi} c_{0,2}^{*3\Pi} c_{1,3}^{3\Delta} \\
& + \langle {}^3\Delta'_2 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_1 \rangle \langle {}^3\Pi'_0 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_1 \rangle c_{1,2}^{*3\Delta} c_{0,1}^{3\Pi} c_{0,0}^{*3\Pi} c_{1,1}^{3\Delta} + \langle {}^3\Delta'_2 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_1 \rangle \langle {}^3\Pi'_1 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_2 \rangle c_{1,2}^{*3\Delta} c_{0,1}^{3\Pi} c_{0,1}^{*3\Pi} c_{1,2}^{3\Delta} \\
& + \langle {}^3\Delta'_2 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_1 \rangle \langle {}^3\Pi'_2 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_3 \rangle c_{1,2}^{*3\Delta} c_{0,1}^{3\Pi} c_{0,2}^{*3\Pi} c_{1,3}^{3\Delta} \\
& + \langle {}^3\Delta'_3 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_2 \rangle \langle {}^3\Pi'_0 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_1 \rangle c_{1,3}^{*3\Delta} c_{0,2}^{3\Pi} c_{0,0}^{*3\Pi} c_{1,1}^{3\Delta} + \langle {}^3\Delta'_3 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_2 \rangle \langle {}^3\Pi'_1 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_2 \rangle c_{1,3}^{*3\Delta} c_{0,2}^{3\Pi} c_{0,1}^{*3\Pi} c_{1,2}^{3\Delta} \\
& + \langle {}^3\Delta'_3 | \hat{\mu} | {}^3\Pi'_2 \rangle \langle {}^3\Pi'_2 | \hat{\mu} | {}^3\Delta'_3 \rangle c_{1,3}^{*3\Delta} c_{0,2}^{3\Pi} c_{0,2}^{*3\Pi} c_{1,3}^{3\Delta}
\end{aligned}$$

$$\left| \langle {}^3\Delta_1 | \hat{\mu} | {}^3\Pi_0 \rangle \right|^2 = \frac{\mu_1^2}{2} \left[\left(c_{0,0}^{3\Pi} c_{1,1}^{3\Delta} \right)^2 + \left(c_{0,1}^{3\Pi} c_{1,2}^{3\Delta} \right)^2 + \left(c_{0,2}^{3\Pi} c_{1,3}^{3\Delta} \right)^2 + 2c_{0,0}^{3\Pi} c_{1,1}^{3\Delta} c_{0,1}^{3\Pi} c_{1,2}^{3\Delta} + 2c_{0,0}^{3\Pi} c_{1,1}^{3\Delta} c_{0,2}^{3\Pi} c_{1,3}^{3\Delta} + 2c_{0,1}^{3\Pi} c_{1,2}^{3\Delta} c_{0,2}^{3\Pi} c_{1,3}^{3\Delta} \right] \quad (4.9)$$

Um die Entwicklungskoeffizienten der Zustände zu bestimmen und danach auf die Besetzungszahlverhältnisse der elektronischen Zustände zurückzuschließen, muss ein Gleichungssystem mit je einer Gleichung für eine Übergangsintensität, wie sie in Gleichung 4.9 als Beispiel angeführt ist, für jeden der neun Übergänge gelöst werden.

Die Lösungen zu diesem Gleichungssystem können mit Hilfe von Iterationsverfahren gefunden werden, bei denen das Gleichungssystem in ein Minimierungsproblem der kleinsten quadratischen Abweichungen zwischen dem simulierten Datensatz und dem experimentellen Datensatz umgewandelt wird.^[66] Mit der Newton'schen Methode kann aus einem Startwert-Datensatz eine weitere Annäherung an ein lokales Minimum des Gleichungssystems gefunden werden. Eine naheliegende Wahl für einen Startwert-Datensatz ist zum Beispiel der Datensatz, bei dem nur die Spur der Koeffizientenmatrizen von Null verschieden ist und die Besetzungszahlverhältnisse dem thermischen Gleichgewicht entsprechen. Von diesem Startpunkt aus erreicht die Newton-Methode unter Berücksichtigung von

$$\sum_{l=0}^2 |c_{k,l}^{3\Pi}|^2 = 1 \text{ für } k = 0,1,2 \quad (4.10)$$

$$\sum_{n=1}^3 |c_{m,n}^{3\Delta}|^2 = 1 \text{ für } m = 1,2,3 \quad (4.11)$$

nach ca. 1000 Iterationen ein lokales Minimum mit konkreten Werten für $c_{m,n}^{3\Delta}$ und $c_{k,l}^{3\Pi}$.

Für den ${}^3\Delta$ -Zustand kann damit folgende Entwicklungskoeffizientenmatrix aufgestellt werden:

$$\begin{pmatrix} c_{1,1}^{3\Delta} & c_{1,2}^{3\Delta} & c_{1,3}^{3\Delta} \\ c_{2,1}^{3\Delta} & c_{2,2}^{3\Delta} & c_{2,3}^{3\Delta} \\ c_{3,1}^{3\Delta} & c_{3,2}^{3\Delta} & c_{3,3}^{3\Delta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (0,625 \pm 0,05) & (0,281 \pm 0,05) & (0,094 \pm 0,05) \\ (0,281 \pm 0,05) & (0,714 \pm 0,05) & (0,006 \pm 0,05) \\ (0,094 \pm 0,05) & (0,006 \pm 0,05) & (0,900 \pm 0,05) \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Die Entwicklungskoeffizientenmatrix für den ${}^3\Pi$ -Zustand ist im Anhang zu finden.

Die Abbildung 4.7 zeigt ein Spektrum, das mit den iterativ bestimmten Entwicklungskoeffizienten simuliert wurde, bei einem Besetzungszahlverhältnis von $N_1 : N_2 : N_3 = 0,410 : 0,429 : 0,169$, das sich ebenfalls aus dem Iterationsverfahren ergibt. Dabei wird das Spektrum als Summe von Gaußfunktionen dargestellt, deren maximale Intensität durch die Bestimmungsgleichungen, wie Gleichung 4.9 und die berechneten Entwicklungskoeffizienten, sowie den Besetzungszahlen bestimmt wird. Die Varianz der Gaußfunktionen für die Simulation wird aus den Signalen im beobachteten Spektrum ermittelt.

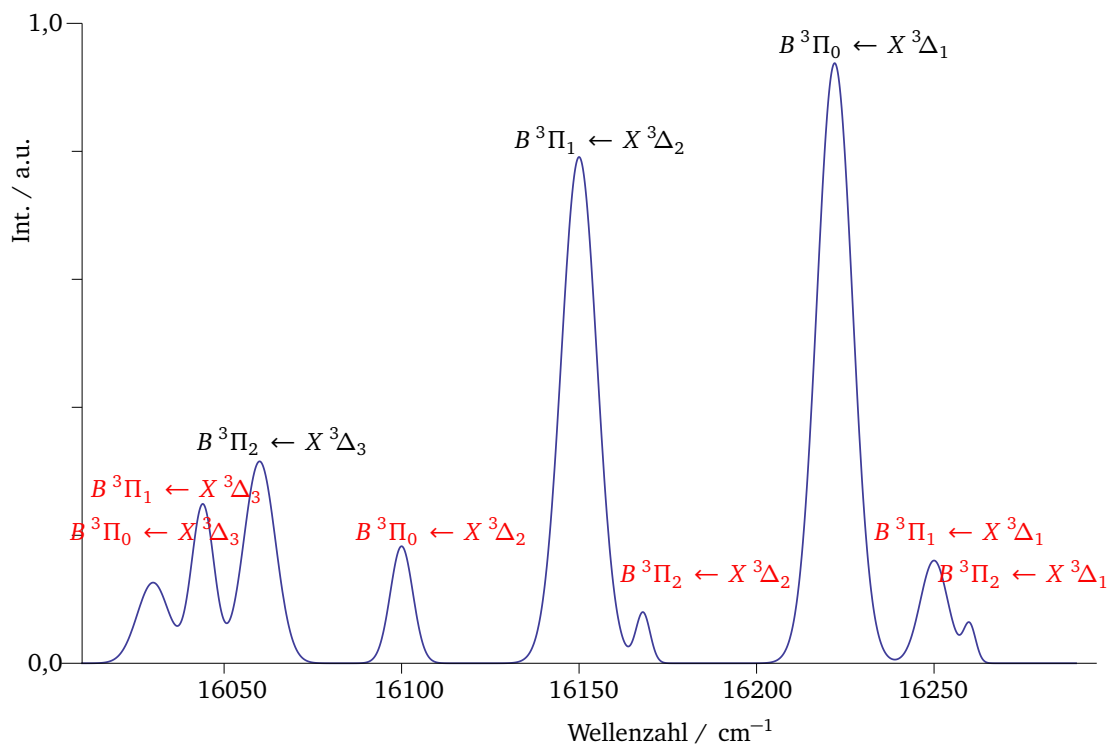


Abbildung 4.7 : Simulation der (0,0)-Bande des $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$ Übergangs: Die drei erlaubten Unterbanden $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_2$ und $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_3$ werden reproduziert und die nur schwach erlaubten Übergänge $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_1$, $B^3\Pi_2 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_2$, $B^3\Pi_0 \leftarrow X^3\Delta_3$ und $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_3$ haben ebenfalls eine Intensität die den experimentellen Befunden sehr ähnlich ist.

Wenn der Datensatz aus Gleichung 4.12 als Grundlage für zur Simulation des beobachteten Spektrums des nicht rotationsaufgelösten $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$ Übergang benutzt wird, ergibt sich das in Abbildung 4.7 dargestellte Spektrum, das dem experimentell beobachteten Spektrum sehr ähnlich ist. Die Summe der quadratischen Abweichungen der integrierten Übergangsintensitäten der Simulation sind dabei kaum größer als die Messungenauigkeit der experimentell beobachteten Übergangsintensitäten.

Mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse können die gefundenen Entwicklungskoeffizienten als Lösung des Gleichungssystems validiert werden. Dabei wird die Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensitäten von den gemessenen Intensitäten in Abhängigkeit von leicht veränderten Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{\Delta}$ und $c_{k,l}^{3\Pi}$ sowie modifizierten Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 dargestellt. In Abbildung 4.8 ist eine Auswahl an möglichen Spektren mit leicht veränderten Entwicklungskoeffizienten dargestellt, wobei eine Spektrenschar in der Parameter-Ebene s zur Variation von einem Entwicklungskoeffizientenpaar wie beispielsweise $c_{1,1}^{\Delta}$ und $c_{1,3}^{\Delta}$ (Spektrenschar $s=1$) gehört, die paarweise verändert werden. Die Koeffizienten $c_{1,n}^{\Delta}$ mit $n = 1, 2, 3$ beschreiben den $X^3\Delta_1$ -Zustand. Die restlichen Entwicklungskoeffizienten, die zur Simulation der Spektrenschar $s=1$ benutzt werden, werden nur soweit nötig an das veränderte Entwicklungskoeffizientenpaar angepasst und die Besetzungszahlen bleiben vorerst unverändert. Die Variation der Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{\Delta}$ zu ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten des $X^3\Delta_1$ -Zustands erfolgt dabei in sieben Schritten zu je $\pm 0,03$.

Vor allem Variationen mit dem Koeffizient $c_{1,1}^{\Delta}$ haben einen großen Einfluss auf die Gestalt des simulierten Spektrums. Dies wird noch deutlicher, wenn zu jedem Spektrum jeweils die Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Übergangsintensität von der experimentellen Übergangsintensität berechnet und wie in Abbildung 4.9 dargestellt wird. So gibt die paarweise Variation von Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{\Delta}$ zu ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten des gleichen elektronischen Zustandes über die Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Übergangsintensität von der experimentellen Übergangsintensität Auskunft über die Empfindlichkeit (oder Sensitivität)

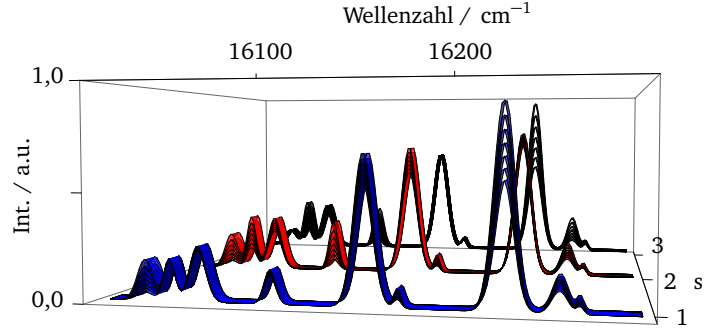


Abbildung 4.8 : Simulierte Spektren unter Variation von $c_{m,n}^{3\Delta}$ mit $m = 1$ und $n = 1, 2, 3$. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{3\Delta}$ zu Ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in sieben Schritten von je $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes berechnete Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{1,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{1,n'}^{3\Delta}$, von denen in Abbildung 4.8 die für $i = 1, 2, 3$ gezeigt sind. Die Spektrenschar $s = 1$ (blau) ergibt sich für die Variation von $c_{1,1}^{3\Delta}$ auf Kosten von $c_{1,3}^{3\Delta}$. Damit Gleichung 4.11 gültig bleibt, werden auch die restlichen Entwicklungskoeffizienten angepasst soweit es nötig ist. Für die Spektrenschar $s = 2$ (rot) wird $c_{1,2}^{3\Delta}$ und $c_{1,3}^{3\Delta}$ variiert und für die Spektrenschar $s = 3$ (schwarz) wird das Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{1,1}^{3\Delta}$ vs. $c_{1,2}^{3\Delta}$ verändert. Die Ergebnisse für die Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 aus dem Iterationsverfahren gehen unverändert in die Nachbildung der Spektrenscharen ein.

des Spektrums vom veränderten Koeffizienten. Eine Teil dieser Sensitivitätsanalyse ist in Abbildung 4.9 beispielhaft für drei der Entwicklungskoeffizienten des $X^3\Delta_1$ -Zustandes zu sehen.

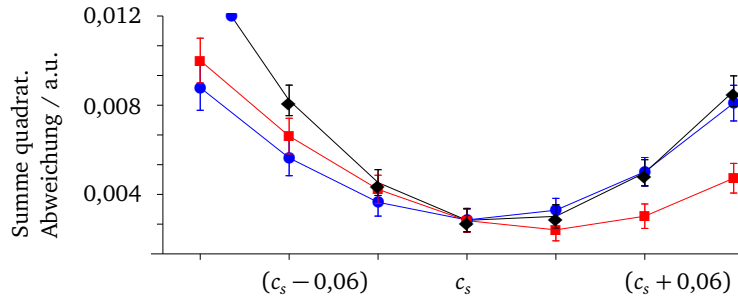


Abbildung 4.9 : Summe der quadratischen Abweichungen als Funktion der veränderten Koeffizienten $c_{1,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{1,n'}^{3\Delta}$ abgekürzt als c_s , den Entwicklungskoeffizienten einer Spektrenschar s aus Abbildung 4.8. Diese Koeffizienten beschreiben den $^3\Delta_1$ -Zustand. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{1,n}^{3\Delta}$ wie in Abbildung 4.8 zu Ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in Schritten von $\pm 0,03$ variiert, ergibt sich zu jedem Spektrum jeweils eine Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentellen Intensität. In dieser Darstellung sind die Summen der quadratischen Abweichungen als Funktion der kombinierten Veränderung von Entwicklungskoeffizienten nach den Spektrenscharen $s = 1$, $s = 2$ und $s = 3$ aus Abbildung 4.8 als Punkte einer Linie mit einer Farbe $s = 1$ (blau), $s = 2$ (rot) und $s = 3$ (schwarz) gezeigt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben Spektren mit jeweils einer Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentellen Intensität. Die Fehlergrenzen der Summen der quadratischen Abweichungen ergeben sich aus den Integrationsfehlern in Tabelle 4.3. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abbildung 4.7.

Die Summe der quadratischen Abweichung der simulierten Übergangsintensitäten wird minimal, wenn die Koeffizienten $c_{m,n}^{3\Delta}$ mit $m = 1$ und $n = 1, 2, 3$ die Werte aus dem Iterationsverfahren annehmen (siehe Abbildung 4.9 bei c_s). Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen dieser Summen ist es möglich eine Modifizierung eines Koeffizienten, wie beispielsweise $c_{1,3}^{3\Delta}$, um $\pm 0,03$ vorzunehmen, ohne dass das simulierte Spektrum deutlich schlechter mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt. Das bedeutet, dass die Entwicklungskoeffizienten bis auf $\pm 0,03$ genau bestimmt werden konnten. Die Spektren für die Variation der Entwicklungskoeffizienten der $^3\Pi$ -Zustände und die zugehörigen Sensitivitätsanalysen sind im Anhang dieser Arbeit zu finden.

Nach der Bestätigung der gefundenen Entwicklungskoeffizienten durch die Sensitivitätsanalyse ist es sinnvoll die Besetzungszahlen, die ebenfalls Einfluss auf das Spektrum haben einer Sensitivitätsanalyse zu unterziehen.

Die simulierten Spektren die in Abbildung 4.10a gezeigt sind entstehen unter Verwendung der Entwicklungskoeffizienten aus dem Iterationsverfahren und Besetzungszahlen, die paarweise verändert werden. In Abbildung 4.10b sind die Summen der quadratischen Abweichungen von dem experimentellen und den simulierten Spektren aus Abbildung 4.10a gegenüber den Veränderungen der Besetzungszahlen $N_i^{3\Delta}$ aufgetragen, wobei die Besetzungszahl $N_i^{3\Delta}$ die Besetzung des $^3\Delta_i$ -Zustands angibt. Ähnlich zu den zuvor gezeigten Sensitivitätsanalysen kann auch hier unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen dieser Summen eine Modifizierung einer Besetzungszahl, wie $N_1^{3\Delta}$, um $\pm 0,03$ vorgenommen, ohne dass das simulierte Spektrum deutlich schlechter mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt. Das bedeutet, dass die Besetzungszahl für den $^3\Delta_1$ -Zustand bis auf $\pm 0,03$ genau bestimmt werden konnte, allerdings sind die Besetzungszahlen für den $^3\Delta_2$ - und den $^3\Delta_3$ -Zustand nur auf $\pm 0,12$ genau bestimmt.

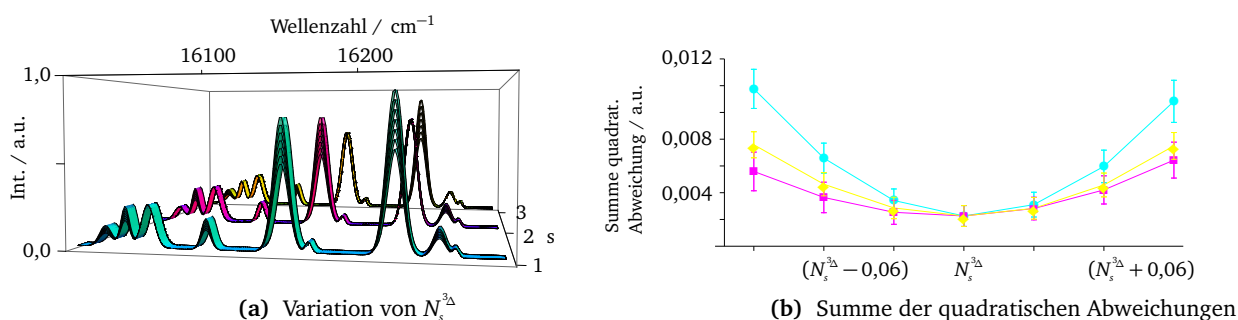


Abbildung 4.10 : Die Variation der Besetzungszahlen $N_1^{3\Delta}$, $N_2^{3\Delta}$ und $N_3^{3\Delta}$ in sieben Schritten von $\pm 0,03$ ergibt die Spektrenscharen s in Abb. (a), wobei die Besetzungszahl $N_i^{3\Delta}$ die Besetzung des $^3\Delta_i$ -Zustands angibt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben übereinandergelegten Spektren für die eine Besetzungszahl konstant bleibt. Für jedes Spektrum einer Schar wird die Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Übergangsintensität von der experimentellen Übergangsintensität berechnet und in Abb. (b) als Punkt auf einer farbigen Linie gegen die Veränderung von zwei der Besetzungszahlen aufgetragen. Für die Spektrenschar $s = 1$ (cyan), wird $N_1^{3\Delta}$ und $N_3^{3\Delta}$ verändert, für $s = 2$ (magenta) $N_2^{3\Delta}$ und $N_3^{3\Delta}$ und für $s = 3$ (gelb) wird $N_1^{3\Delta}$ und $N_2^{3\Delta}$ verändert. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abbildung 4.7

Auf diese Weise können mit Hilfe der Sensitivitätsanalysen von Besetzungszahlen und Entwicklungskoeffizienten die experimentell beobachteten Übergangsintensitäten unter Berücksichtigung der energetischen Spin-Bahn-Aufspaltung der $X^3\Delta$ - und der $B^3\Pi$ -Zustände erklärt werden. Die beträchtliche Spin-Bahn-Kopplung im TiO bei der Besetzungszahlanalyse zu berücksichtigen ist notwendig, weil die einzelnen Übergänge infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht die gleiche elektronische Übergangswahrscheinlichkeit haben. Erst wenn diese Spin-Bahn-Aufspaltung in Form von den gezeigten Entwicklungskoeffizienten berücksichtigt wird, kann auf die Besetzungszahlverhältnisse zurückgeschlossen werden.

Das damit ermittelte Besetzungszahlverhältnis von $N_1^{3\Delta} : N_2^{3\Delta} : N_3^{3\Delta} = 0,410(\pm 0,03) : 0,429(\pm 0,03) : 0,169(\pm 0,03)$ ist nicht durch eine einzige Temperatur im Sinne eines thermischen Gleichgewichts darstellbar. Die Intensitätsverhältnisse der beobachteten Absorptionen können beim TiO im Molekularstrahl also nicht mit einer einfachen Boltzmann-Verteilung erklärt werden.

Dieser Befund deckt sich grundsätzlich mit anderen in der Literatur beschriebenen Beobachtungen. So konnte beispielsweise Zacharias *et al.* am Beispiel des NO in He unterschiedliche thermische Gleichgewichtseinstellungen im Molekularstrahl auf die Expansionsbedingungen zurückführen.^[67] In wie weit die dort gezeigten Expansionsbedingungen der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente ähnlich sind, ist nur schwer abzuschätzen, da davon ausgegangen werden muss, dass die Dimensionen des Strahlabschälers und die Fokusspotgröße des Verdampfungslasers eine große Rolle für die Bedingungen der Plasmaentstehung und die Überschallexpansion spielen. Ob die Besetzungszahlverhältnisse der elektronischen Energieniveaus durch Variation der Laserleistung gezielt verändert werden können, müsste in weiteren Experimenten an einem zweiatomigen Molekül getestet werden.

Mit den bisherigen Ergebnissen bleibt leider immer noch unklar, ob der elektronische Grundzustand bei der Überschall-expansion deutlich stärker abgekühlt ist als die anderen elektronischen Zustände, oder ob mehrere Molekülfraktionen mit unterschiedlichen Temperaturen die Situation im Molekularstrahl besser beschreiben.

An LIF Messungen eines heißen expandierenden Argon-Plasma konnten *Gabriel et al.* zeigen, dass es in einem Plasma nicht ohne weiteres möglich ist, das Plasma innerhalb eines bestimmten Volumens mit einer einheitlichen Translationstemperatur ausreichend zu beschreiben.^[7] Vielmehr ist es notwendig im expandierenden Plasma von zwei Molekülfraktionen mit je einer axialen und einer radialen Translationstemperatur zu sprechen. Für Molekularstrahlen, die durch einen Skimmer vom Restgas abgetrennt werden, wird der radiale Translationstemperaturunterschied meist vernachlässigt. Die Untersuchungen zur Rotationstemperatur am Ende des nächsten Kapitels liefern jedoch ebenfalls Hinweise darauf, dass es eine zweite Fraktionen an Molekülen mit abweichenden Temperaturen im Molekularstrahl geben könnte. Vielleicht sind die gefundenen elektronischen Besetzungszahlverhältnisse ein Hinweis auf unterschiedliche Bereiche bei der Laserverdampfung des Titanstabs, in denen unterschiedliche Photonenabsorptionsprozesse zu unterschiedlichen Besetzungszahlen bei den elektronischen Energieniveaus der gebildeten Plasmaspezies führen und diese bei der Überschall-expansion nicht bis ins thermische Gleichgewicht relaxieren können.

4.3 Hochauflösung des Übergangs $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$

Um einzelne Bereiche des Übersichtsspektrums genauer zu betrachten, kann zunächst die Wellenzahlschrittweite $\Delta\tilde{\nu}$ des Farbstofflasers verringert werden. Für TiO ist es zur Analyse der Rotationsfeinstruktur des $(0,0)\text{-}B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergangs ausreichend, bei gleicher Farbstofflaserlinienbreite die Wellenzahlschrittweite auf $0,02\text{ cm}^{-1}$ zu verringern, weil die Abstände der Rotationslinien im R- und P-Zweig sich auf etwa $0,2\text{ cm}^{-1}$ abschätzen lässt.

In Abbildung 4.11, die einen Ausschnitt des obigen Spektrum mit feinerer Abtastbreite zeigt, sind zunächst nur zwei rotverschobene Zweige mit deutlich ausgeprägten Bandenköpfen zu sehen. Für eine genauere Analyse des Spektrums, die die Zuordnung der einzelnen Peaks zu bestimmten Rotationsübergängen zum Ziel hat, ist es hilfreich ein Fortrat-Diagramm über das Spektrum zu legen.

4.3.1 Fortrat-Diagramm für den $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergang

Zur Erzeugung eines Fortrat-Diagramms für den $(\nu' = 0) B^3\Pi_1 \leftarrow (\nu'' = 0) X^3\Delta_1$ Übergang mit unveränderter Schwingungsquantenzahl $\nu' = \nu''$ kann folgende Gleichung für die Berechnung der Wellenzahlen der einzelnen Rotationslinien herangezogen werden:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} = & \tilde{\nu}_{el,0} + B'J'(J'+1) - D'J'^2(J'+1)^2 \\ & - B''J''(J''+1) + D''J''^2(J''+1)^2. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Die elektronische Wellenzahl $\tilde{\nu}_{el,0}$ kann unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung der Subzustände (siehe Abbildung 4.5) aus den elektronischen Energien des $B^3\Pi$ - und des $X^3\Delta$ -Zustandes bestimmt werden. Die weiteren Summanden aus Gleichung 4.13 berücksichtigen die Molekülrotationskonstanten B', B'' zusammen mit den ersten Zentrifugaldehnungskonstanten D', D'' . Die Nullpunktsschwingungswellenzahlen der beiden elektronischen Zustände $\tilde{\nu}_0', \tilde{\nu}_0''$ sowie die ersten mechanischen Anharmonizitätskonstanten x', x'' sind von dem in dieser Arbeit gezeigten Teil des Absorptionsspektrums aus nicht zugänglich und deshalb für den $\nu' = \nu'' = 0$ Übergang in die elektronische Wellenzahl $\tilde{\nu}_{el,0}$ eingerechnet.

Auf der Ordinate werden dazu die Rotationsquantenzahlen J'' aufgetragen, die zu den auf der Abszisse aufgetragenen Wellenzahlen gehören. Bei Spektren von Molekülen mit kleinen Zentrifugaldehnungskonstanten ergeben sich einfache Parabeln in J'' , die durch die unterschiedlichen Rotationskonstanten der beteiligten elektronischen Zustände verschoben sind. Zur Erstellung des Fortrat-Diagramms können entweder die Literaturdaten herangezogen werden,

oder die beteiligten Molekülkonstanten werden durch eine Anpassung des gemessenen Spektrums an Gleichung 4.13 bestimmt. Da die Signale in der Mitte des Spektrums nicht gut aufgelöst sind und somit keine klare Trennung des P-, Q- und R-Zweigs möglich ist, wurde in Abbildung 4.11 mit Hilfe der Literaturdaten^[52] von Schwingungs- und Rotationskonstanten von TiO die Wellenzahlen für die Rotationsübergänge nach Gleichung 4.13 berechnet und oberhalb des Spektrums als Punkte eingefügt. Die verwendeten Konstanten sind dazu in Tabelle 4.4 angegeben.

Tabelle 4.4 : Molekülkonstanten für die Berechnung der Rotationsübergänge im TiO.^[52,63]

Molekülkonstante	Abkz.	Literaturwert	Einheit
elektronische Wellenzahl	$\tilde{\nu}_{el,0}$	16247,95	cm^{-1}
Molekülrotationskonstante $B^3\Pi$	B'	0,506	cm^{-1}
Molekülrotationskonstante $X^3\Delta$	B''	0,534	cm^{-1}
Zentrifugaldehnungskonstante $B^3\Pi$	D'	$0,61 \cdot 10^{-6}$	cm^{-1}
Zentrifugaldehnungskonstante $X^3\Delta$	D''	$0,69 \cdot 10^{-6}$	cm^{-1}

Zur besseren Unterscheidbarkeit ist der P-Zweig grün, der Q-Zweig blau und der R-Zweig rot dargestellt.

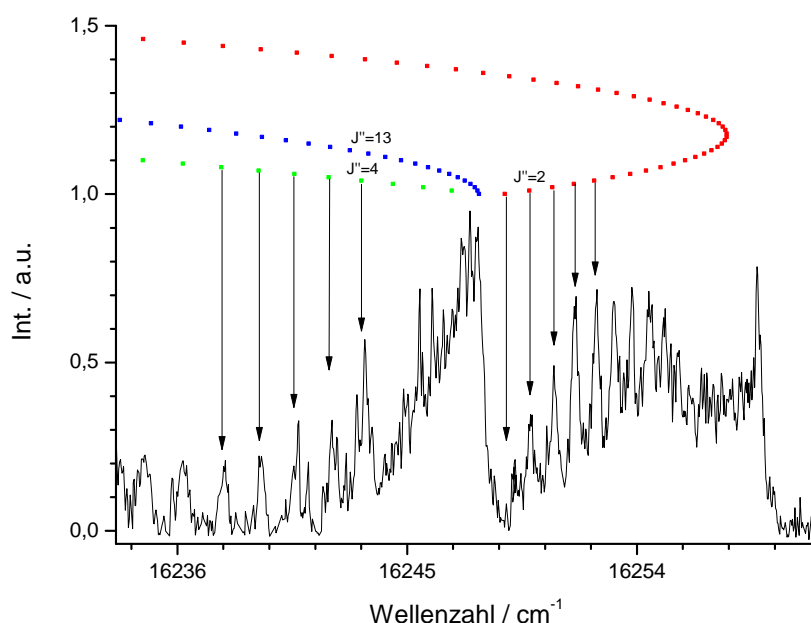


Abbildung 4.11 : beobachtetes R2PI-Spektrum des $(0,0)\text{-}B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergangs und das aus Literaturdaten berechnete Fortrat-Diagramm.

Ein Vergleich des Spektrums mit dem Fortrat-Diagramm ergibt, dass die linke Hälfte des Spektrums aus einer Überlagerung des P-Zweiges mit Linien des Q-Zweigs besteht, wobei am Anfang des P-Zweigs bei $16245 - 16249 \text{ cm}^{-1}$ keine Zuordnung der Rotationslinien zu P- oder Q-Zweig möglich ist. Ab der Rotationsquantenzahl $J'' = 4$ passen die aus dem Fortrat-Diagramm berechneten Rotationsübergänge im P-Zweig sehr gut zu experimentell beobachteten Übergängen. Im Bereich $16249 - 16260 \text{ cm}^{-1}$ liegt der R-Zweig, in dem die ersten zehn Übergänge aus dem Fortrat-Diagramms sehr gut zu den ersten zehn Rotationslinien zugeordnet werden können. Besonders auffällig ist der Bandenkopf im R-Zweig bei $J'' > 12$, sodass für $J'' > 20$ die Wellenzahlen der Rotationsübergänge wieder abnehmen. Der beobachtete Bandenkopf ist im Vergleich zu der Vorhersage des Fortrat-Diagramms etwas verschoben.

Der Bandenkopf im R-Zweig kann damit begründet werden, dass die Rotationskonstante des $|X^3\Delta_1\rangle$ -Zustands größer ist als die Rotationskonstante des $|B^3\Pi_1\rangle$ -Zustands während umgekehrt die Zentrifugaldehnung im $|B^3\Pi_1\rangle$ -Zustand etwas kleiner ist als im $|X^3\Delta_1\rangle$ -Zustand. Das erklärt auch, dass sich die Rotationslinien des Q-Zweigs nicht nur zwischen

dem P- und R-Zweig als schmale Linie zeigen, sondern sich bis weit in den P-Zweig hinein erstrecken. Für sehr große Rotationsquantenzahlen J'' gibt es auch einen Bandenkopf im Q-Zweig, der wegen der niedrigen Besetzung dieser Rotationszustände experimentell jedoch nicht beobachtet wird.

Obwohl die Abtastbreite klein genug gewählt wurde, fällt die Intensität zwischen den Maxima im R-Zweig nicht auf Null ab. Im Allgemeinen ist dies ein Hinweis auf eine zusätzliche mitangeregte Übergangsstruktur. Hier jedoch handelt es sich um die sogenannte Lambdaverdopplung, die in dieser vereinfachten Auswertung vernachlässigt wurde. Unter Lambdaverdopplung versteht man, dass jede Rotationslinie eines Übergangs für Zustände mit $\Lambda > 0$ in zwei Linien aufspaltet, wobei die Aufspaltung nur wenige zehntel Wellenzahlen beträgt. Diese Aufspaltung der Rotationsübergänge liegt im wesentlichen an Wechselwirkungen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität, die in der bisherigen Beschreibung nicht berücksichtigt werden, aber die Energieentartung der $\pm\Lambda$ -Zustände aufheben, wenn $\Lambda > 0$ ist. Die $\Lambda > 0$ -Zustände werden dann als $\Lambda_{e/f}$ mit e- oder f- indiziert (in älterer Literatur auch c- und d-Zustände oder a- und b-Zustände bezeichnet) um anzudeuten, dass die Energieentartung der Zustände aufgehoben wurde. Die Bedeutung der $\Lambda_{e/f}$ -Zustände für das Spektrum und der Unterschied zwischen dem beobachteten Spektrum und der einfachen Beschreibung wird im nächsten Unterkapitel ausführlicher diskutiert.

Die Übereinstimmung des Fortrat-Diagramms mit dem experimentell erhaltenen Spektrum ist für kleine J'' im P- und R-Zweig dennoch so gut, dass eine sichere Zuordnung der Maxima auf bestimmte Rotationsübergänge sofort möglich ist und in Abbildung 4.11 durch Pfeile angedeutet wird.

An dieser Stelle ist es noch nicht möglich, eine Besetzungszahlanalyse der Rotationsniveaus für das Titanoxid durchzuführen, da vor allem im Q-Zweig und für $J > 10$ auch im R-Zweig keine Zuordnung der Signale zu einzelnen Rotationsübergängen möglich ist. Deshalb soll im nächsten Unterkapitel gezeigt werden, wie mittels genauerer Simulation des Spektrums auch für derartig komplexe Systeme eine Besetzungszahlanalyse der Rotationsenergieniveaus gelingt.

4.3.2 Simulation des Spektrums

Im vorhergehenden Unterkapitel wurde gezeigt, dass eine Analyse unter Berücksichtigung zweier Zentrifugaldehnungskonstanten für den $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergang des TiO nicht ausreicht, um das experimentelle Spektrum vollständig zu beschreiben. Die in diesem Unterkapitel vorgestellte Simulation des Spektrums soll zum einen die Komplexität von Rotationsschwingungsspektren von offenschaligen Systemen verdeutlichen und zum anderen ist sie für die Bestimmung der Rotationstemperaturen unerlässlich. Die Berechnung der Rotationstemperatur setzt voraus, dass der überwiegende Teil der Übergänge eindeutig zugeordnet werden kann, um danach die thermische Besetzung der Niveaus von TiO im Molekularstrahl analysieren zu können.

Die Simulation des Spektrums geht auf die Arbeit von *Hocking et al.* ^[52] zurück, in der für die beteiligten elektronischen Zustände die Rotationsenergiematrizen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung, der Spin-Rotations-Kopplung und der Spin-Spin-Wechselwirkung aufgestellt werden. Das Diagonalisieren der Rotationsenergiematrizen liefert alle möglichen Rotationsenergiezustände, aus denen sich dann die Rotationsübergänge berechnen lassen. Die Zustände des TiO werden dabei durch einen effektiven Hamiltonoperator beschrieben, der eine störungstheoretische Annäherung an den gewonnen werden kann.

Der Ansatz mit einem effektiven Hamiltonoperator ermöglicht eine detaillierte Beschreibung der Rotationsenergieniveaus unter Berücksichtigung von elektronischen Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls, durch die auch Abweichungen von der Born-Oppenheimer Näherung erfasst werden. Wesentliche Abweichungen von der Born-Oppenheimer Näherung, die zum Beispiel von der Spin-Bahn-Kopplung verursacht werden, können damit berücksichtigt werden. Neben den Abweichungen von der Born-Oppenheimer Näherung können durch den effektiven Hamiltonoperator zusätzlich Wechselwirkungen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität miteinbezogen werden. Alle Molekülzustände, die zum Hundschen Kopplungsfall (a) zählen, werden dazu in der Basis der $|J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$ -Zustände durch Matrixrepräsentation des Hamiltonoperators dargestellt. ^[68] In dieser Darstellung werden die Quantenzahlen für den Gesamtdrehimpuls mit J , für den Spindrehimpuls mit S sowie die Projektionen von

Spindrehimpuls, Bahndrehimpuls und der Kopplung von Spin- und Bahndrehimpuls auf die Kernkernverbindungsachse mit Σ , Λ und Ω bezeichnet. Das wurde schon im Unterabschnitt zum Hundschen Kopplungsfall (a) erwähnt. Diese fünf Quantenzahlen charakterisieren dann einen bestimmten elektronischen Zustand.

Durch die Matrixrepräsentation kann auch die zuvor erwähnte Lambdaverdopplung der $|B^3\Pi\rangle$ - und $|X^3\Delta\rangle$ -Zustände als Interaktion mit anderen elektronischen Zuständen erklärt werden, die zu einer energetischen Aufspaltung der im ruhenden Molekül zweifach entarteten Zustände mit $\Lambda > 0$ in sogenannte e und f Komponenten^[59] führt (in älterer Literatur auch a/b oder c/d genannt). Die Unterscheidung von e und f Komponenten ist für die Auswahlregeln elektronischer Dipolübergänge und für die Rechenregeln der störungstheoretischen Einflüsse auf die Energieniveaus von Bedeutung.^[59]

Die Matrixrepräsentation des exakten Hamiltonoperators enthält zunächst alle molekularen Zustände des TiO $[A, B, \dots, X]^{1,3} [\Sigma, \Pi, \dots]_i$ mit $i = 0, 1, 2, \dots$. Diese hochdimensionale Matrix wird durch die Van Vleck-Transformation hier in eine 3 x 3 Matrix überführt, weil die Quantenzahl Ω der Projektion des Gesamtdrehimpuls auf die Kernverbindungsachse in den interessierenden $|B^3\Pi\rangle$ und $|X^3\Delta\rangle$ -Zuständen drei Werte annehmen kann. Dabei werden die Nichtdiagonalelemente der exakten Matrix, die außerhalb des jeweils interessierenden $|B^3\Pi\rangle$ und $|X^3\Delta\rangle$ -Matrixblocks stehen, durch Parameter aus störungstheoretischer Rechnung zweiter Ordnung angenähert. Nach der Van Vleck-Transformation ergibt sich für die e und f Komponente jeweils eine Rotationsenergiematrix, in denen die J-Abhängigkeit der Lambdaverdopplung, die von benachbarten elektronischen Zuständen verursacht wird, berücksichtigt ist. Die Zentrifugaldehnung kann ebenfalls mit der Van Vleck-Transformation erfasst werden, obwohl es sich dabei eigentlich nicht um einen Störungseffekt handelt.

Im Folgenden sollen die wesentlichen Schritte, die zum Aufstellen der Rotationsenergiematrizen führen, beispielhaft am $|B^3\Pi\rangle$ -Zustand im TiO erläutert werden. Die Matrixelemente $\langle B^3\Pi_i | \hat{H} | B^3\Pi_j \rangle$ mit $i = 0, 1, 2$ und $j = 0, 1, 2$ können für die einzelnen Beiträge des effektiven Hamiltonoperators nacheinander betrachtet werden. Nachdem die einzelnen Beiträge erster Ordnung exemplarisch ausgewertet sind, werden auch die Wechselwirkungen mit anderen elektronischen Zuständen im TiO mit einer Van Vleck-Transformation berücksichtigt.

Matrixrepräsentation des $|B^3\Pi\rangle$ -Zustandes

Der verwendete Hamiltonoperator wird als die Summe der Operatoren der Rotationsenergie, Spin-Bahn-Kopplungsenergie, Spin-Spin-Kopplungsenergie und Spin-Rotations-Kopplungsenergie formuliert. Die Abstandsabhängigkeiten der Molekülkonstanten, wie zum Beispiel der Spin-Bahn-Kopplungskonstante, werden in dieser Definition ebenfalls mittels einer Van Vleck-Transformation in Form von Parametern erfasst, die störungstheoretisch berechnet werden. Dabei wird die Energie in Einheiten von hc (h : Planck'sches Wirkungsquantum und c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) angegeben und die Drehimpulse in Einheiten von \hbar , sodass die Gleichungen eine möglichst einfache Form erhalten. Für das zweiatomige TiO Molekül ist der Hamiltonoperator unter Vernachlässigung der dipolaren Spin-Spin-Wechselwirkung gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}^{ROT} + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{SS} + \hat{H}^{SR} \\ &= \hat{H}_0 + B(R) \left(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{L}} - \hat{\vec{S}} \right)^2 + A(R) \hat{\vec{L}} \hat{\vec{S}} + \frac{2}{3} \lambda(R) \left(3\hat{S}_z^2 - \hat{\vec{S}}^2 \right) \\ &\quad + \alpha(R) \delta_{|\Lambda|,1} \left(\hat{\vec{S}}_x^2 - \hat{\vec{S}}_y^2 \right) + \gamma(R) \hat{\vec{S}} \left(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{L}} - \hat{\vec{S}} \right). \end{aligned} \quad (4.14)$$

Die einzelnen Summanden stellen die Operatoren der elektronischen Energie \hat{H}_0 , den Rotationsenergieoperator \hat{H}^{ROT} , den Spin-Bahn-Operator \hat{H}^{SO} , zwei Spin-Spin-Operatoren \hat{H}^{SS} und den Spin-Rotations-Operator \hat{H}^{SR} dar. Die vektoriellen Operatoren für Gesamtdrehimpuls $\hat{\vec{J}}$, Bahndrehimpuls $\hat{\vec{L}}$ und Spindrehimpuls $\hat{\vec{S}}$ sind mit einem Pfeil und einem Zirkumflex dargestellt, um sie von dem entsprechenden Vektor und der Quantenzahl abzugrenzen. Die Kern-Kern-Abstandsabhängigkeit der Rotationskonstanten B , der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten A , der Spin-Spin-Kopplungskonstanten λ und α sowie der Spin-Rotationskonstanten γ sind erst bei der Beobachtung von mehreren Schwingungsbanden von Interesse, weil sich erst dann die Veränderung dieser Konstanten mit dem Kern-Kern-Abstand

analysieren lässt. Um dennoch Effekte wie die Zentrifugaldehnung simulieren zu können, werden, wie beim Vorgehen von *Hocking et al.* und anderen Autoren^[52,69], diese Konstanten im Folgenden zunächst als nicht abstandsabhängig angesehen. Aber bei der Berechnung der störungstheoretischen Parameter der Van Vleck-Transformation wird die Abstandsabhängigkeit der Konstanten dann explizit berücksichtigt.

In Kapitel 4.2 wurde bereits anhand der Intensität der schwach erlaubten Übergänge deutlich, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht vernachlässigt werden kann. Die hier gewählte Form $A(R) \hat{L} \hat{S}$ ist ein vereinfachter Ansatz, bei dem nur die direkten Spin-Bahn-Wechselwirkungen berücksichtigt und die Wechselwirkungen zwischen dem Spin eines Elektrons mit dem Bahndrehimpuls eines anderen Elektrons vernachlässigt werden.

Die asymmetrische Energieniveaufspaltung zwischen den $\Omega = n, n + 1$ und $n + 2$ Subzuständen mit $n = 0$ und 1, die in Abbildung 4.5 gezeigt ist, kann mit dem Einfluss der Spin-Spin-Wechselwirkungen erklärt werden. Zusätzlich verschiebt die Spin-Rotations-Wechselwirkung die energetische Lage der beobachteten Rotationslinien geringfügig.

Um das Vorgehen bei der Auswertung des angegebenen Hamiltonoperators zu skizzieren, wird im Folgenden kurz auf die einzelnen Beiträge und die dazugehörige Matrixdarstellung für TiO eingegangen. Dazu wird für die Zustände im TiO zunächst wieder ein Produktansatz gewählt, der es ermöglicht die Summanden im Hamiltonoperator aus Gleichung 4.14 separat zu betrachten. Die Eigenwerte des Rotationsenergieoperators können für Molekülzustände des Hundschen Kopplungsfall (a) auf folgende Weise beschrieben werden:

$$H^{\text{ROT}} = B(R) \hat{R}^2 = B(R) \left[\hat{J} - \hat{L} - \hat{S} \right]^2, \quad (4.15)$$

wobei der Kerndrehimpulsoperator \hat{R} als der Gesamtdrehimpulsoperator \hat{J} abzüglich des Bahndrehimpulsoperators \hat{L} und dem Spindrehimpulsoperator \hat{S} dargestellt wird.

Mit Hilfe der Leiteroperatoren des Gesamtdrehimpulses \hat{J}^+ und \hat{J}^- , des Spindrehimpulses \hat{S}^+ und \hat{S}^- und des Bahndrehimpulses \hat{L}^+ und \hat{L}^- die aus den x- und y-Komponenten der Drehimpulsoperatoren erzeugt werden, kann die Gleichung 4.15 umgeformt werden, wenn die Kernkernverbindungsachse als z-Achse im Koordinatensystem des TiO festgelegt wird.

$$\begin{aligned} \hat{J}^{\pm} &= \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y & \hat{J}_{\pm} &= \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \\ \hat{S}^{\pm} &= \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y & \hat{S}_{\pm} &= \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \\ \hat{L}^{\pm} &= \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y & \hat{L}_{\pm} &= \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \end{aligned} \quad (4.16)$$

In der üblichen Beschreibung der Leiteroperatoren wird zwischen Leiteroperatoren im molekülfesten Koordinatensystem \hat{J}^{\pm} , \hat{S}^{\pm} und \hat{L}^{\pm} mit den Molekülkoordinaten x , y und z und den Leiteroperatoren \hat{J}_{\pm} , \hat{S}_{\pm} und \hat{L}_{\pm} im raumfesten Koordinatensystem X , Y und Z unterschieden, weil bei einer Photoabsorption die sich bewegenden Moleküle mit dem raumfesten Strahlungsfeld einer Lichtquelle wechselwirken. Um die Energieniveaus anhand der Drehimpulswechselwirkungen im Molekül zu erklären, reicht es aus sich auf das molekülfeste Koordinatensystem zu beziehen, welches für zweiatomige Moleküle in der Born-Oppenheimer Näherung sich nicht vom raumfesten Koordinatensystem unterscheidet.^[59] Für den Rotationsenergieoperator ergibt sich zusammen mit den Leiteroperatoren im molekülfesten Koordinatensystem:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{ROT}} &= B(R) \left[\hat{J} - \hat{L} - \hat{S} \right]^2 \\ &= B(R) \left[\left(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 \right) + \left(\hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 \right) + \left(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \right) \right. \\ &\quad \left. - \left\{ \left(\hat{J}^+ \hat{L}^- + \hat{J}^- \hat{L}^+ \right) + \left(\hat{J}^+ \hat{S}^- + \hat{J}^- \hat{S}^+ \right) - \left(\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+ \right) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Der Ausdruck $(\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2)$ in Gleichung 4.17 kann durch \hat{L}_\perp^2 ersetzt werden. Der Erwartungswert von $B(R)\hat{L}_\perp^2$ wird dann in die elektronische Energie E_e miteinbezogen. Damit gelingt es, die Rotationsenergien für die Diagonalelemente der Rotationsenergiematrix recht einfach auszuwerten mit: $E_{(a)}^{ROT} = B(R)[J(J+1) - \Omega^2 + S(S+1) - \Sigma^2]$, weil die drei Summanden in geschweiften Klammern nur für Nichtdiagonalelemente in der Matrix von Null verschieden sind.

Die Nichtdiagonalelemente, bei denen sich die Quantenzahlen der Zustände im Bahndrehimpuls Λ unterscheiden, also $\langle J S \Omega \pm 1 \Lambda \pm 1 \Sigma | \hat{R}^2 | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle$ und $\langle J S \Omega \Lambda \pm 1 \Sigma \pm 1 | \hat{R}^2 | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle$, werden wegen der Ausdrücke $(\hat{J}^+ \hat{L}^- + \hat{J}^- \hat{L}^+)$ und $(\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+)$ in Gleichung 4.17 von Null verschieden und können mit Hilfe der Beziehungen

$$\langle J S \Omega \pm 1 \Lambda \pm 1 \Sigma | \hat{R}^2 | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle = -B(R)[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}[L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2} \quad (4.18)$$

und

$$\langle J S \Omega \Lambda \pm 1 \Sigma \pm 1 | \hat{R}^2 | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle = -B(R)[L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)]^{1/2} \quad (4.19)$$

bestimmt werden. Diese Matrixelemente kommen beispielsweise in den $\Sigma - \Pi$ -Blöcken vor. Ändert sich die Spindrehimpulsquantenzahl Σ und die Gesamtdrehimpulsquantenzahl Ω in einem Nichtdiagonalelement, also $\langle J S \Omega \pm 1 \Lambda \Sigma \pm 1 | \hat{R}^2 | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle$, wird das Matrixelement wegen des Ausdrucks $(\hat{J}^+ \hat{S}^- + \hat{J}^- \hat{S}^+)$ in Gleichung 4.17 von Null verschieden und ist mit der Beziehung

$$\langle J S \Omega \pm 1 \Lambda \Sigma \pm 1 | \hat{R}^2 | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle = -B(R)[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} \quad (4.20)$$

zu bestimmen.

Die Regeln zur Auswertung der Matrixelemente führen beispielsweise im $^3\Pi$ -Zustand zu Matrix 4.21, mit der abkürzenden Schreibweise: $x = J(J+1)$. Der Vollständigkeit halber müsste in den Ausdrücken $\langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi_0 \rangle$ noch jeweils die Schwingungsquantenzahlen v'' und v' der beiden Zustände angegeben werden. Diese beeinflussen jedoch nur die Rotationsenergieniveaus, wenn sich die Schwingungsquantenzahl beim Übergang ändert und können für den Übergang mit $v'' = v' = 0$ ausgelassen werden. Es ist durchaus üblich bei symmetrischen Matrizen jeweils nur das obere rechte Dreieck anzugeben, also:

$$\begin{pmatrix} \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi_0 \rangle & \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi_1 \rangle & \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi_2 \rangle \\ & \langle ^3\Pi_1 | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi_1 \rangle & \langle ^3\Pi_1 | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi_2 \rangle \\ & & \langle ^3\Pi_2 | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi_2 \rangle \end{pmatrix} = B(R) \begin{pmatrix} [x+1] & -\sqrt{2x} & 0 \\ & [x+1] & -\sqrt{2x-4} \\ & & [x-3] \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Die Eigenwerte des Spin-Bahn-Operators \hat{H}^{SO} können unter Vernachlässigung der interelektronischen Spin-Bahn-Wechselwirkung als ein Eielektronenoperator folgender Form beschrieben werden.

$$\hat{H}^{SO} = \sum_i \hat{a}_i(R) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \approx A(R) \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (4.22)$$

Anstellen der Operatoren der Bahndrehimpulse \hat{l}_i und der Spindrehimpulsoperatoren \hat{s}_i aller Elektronen aus offenen Schalen können für die Triplettzustände im Titan(II)oxid mit zwei ungepaarten Elektronen näherungsweise statt der

einzelnen Bahndrehimpulse und Elektronenspindrehimpulse der phänomenologisch begründete Operator mit einem Gesamtbahndrehimpuls \hat{L} und einem Gesamtelektronenspindrehimpuls \hat{S} verwendet werden.^[70] Die diagonalen Matrixelemente dieses Mehrelektronen Spin-Bahn-Operators können mit der Definition der Spin-Bahn-Kopplungskonstante $A(R)$ ausgewertet werden nach:

$$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma | \hat{H}^{so} | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle = A_{\Lambda} \Lambda \Sigma . \quad (4.23)$$

Die Konstante A_{Λ} gibt die Stärke der Spin-Bahn-Wechselwirkung an, die für alle Zustände mit gleichem Λ den gleichen Wert bei einem bestimmten Kern-Kern-Abstand R hat. Die Diagonalmatrixelemente führen zu äquidistanten Feinstrukturniveaus, die allerdings von Spin-Bahn-Effekten zweiter Ordnung verschoben sein können. Die Rechenregeln $\Delta J = 0, \Delta \Omega = 0, \Delta S = 0$ oder $\Delta S = \pm 1$ sowie $\Delta \Lambda = \Delta \Sigma = 0$ oder $\Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = \pm 1$ zur Auswertung der Matrixelemente führen beispielsweise im $^3\Pi$ -Zustand zu folgender Matrix:

$$\begin{pmatrix} \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{so} | ^3\Pi_0 \rangle & \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{so} | ^3\Pi_1 \rangle & \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{so} | ^3\Pi_2 \rangle \\ & \langle ^3\Pi_1 | \hat{H}^{so} | ^3\Pi_1 \rangle & \langle ^3\Pi_1 | \hat{H}^{so} | ^3\Pi_2 \rangle \\ & & \langle ^3\Pi_2 | \hat{H}^{so} | ^3\Pi_2 \rangle \end{pmatrix} = A_{\Lambda} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

Da diese Matrix nur Diagonalelemente enthält, kann sie in die elektronische Energie E_e eingerechnet werden (siehe Gleichung 4.77).

Der Spin-Spin-Operator \hat{H}^{ss} beschreibt die Wechselwirkungsenergie zwischen den magnetischen Dipolmomenten zweier Elektronen und kann unter Anwendung des Wigner-Eckart Theorems^[71] wie folgt berechnet werden:

$$\hat{H}^{ss} = \frac{2}{3} \lambda(R) \left(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 \right) + \alpha'(R) \delta_{|\Lambda|,1} \left(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) . \quad (4.25)$$

Zu beachtende Regeln für die Berechnung der entsprechenden Matrixelemente sind: $\Delta \Omega = 0, \Delta S = 0, \pm 1, \pm 2$ und $\Delta \Lambda = -\Delta \Sigma = 0, \pm 1, \pm 2$. Mit den Leiteroperatoren \hat{S}^+ und \hat{S}^- kann Gleichung 4.25 umgeformt werden zu:

$$\hat{H}^{ss} = \frac{2}{3} \lambda(R) \left(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 \right) + \alpha'(R) \delta_{|\Lambda|,1} \left(\hat{S}^+ \hat{S}^+ + \hat{S}^- \hat{S}^- \right) . \quad (4.26)$$

Die Eigenwerte für die Spin-Spin-Wechselwirkungen können mit Leiteroperatoren unter Berücksichtigung der Phasenkonvention nach *Condon, Shortley* und ihrer Erweiterung durch *Hougen* konstruiert werden.^[68,72]

$$\begin{aligned} \hat{J}^{\pm} |J \Omega\rangle &= [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} |J \Omega \pm 1\rangle \\ \hat{S}^{\pm} |S \Sigma\rangle &= [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} |S \Sigma \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (4.27)$$

Aus dem ersten Summand der Spin-Spin-Wechselwirkung nach Gleichung 4.26 ergeben sich für Moleküle im Hundschen Kopplungsfall (a) von Null verschiedene Matrixelemente wenn $\Delta S = \Delta \Sigma = 0$ gilt, die mit folgender Gleichung ausgewertet werden:

$$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma | \frac{2}{3} \lambda(R) \left(3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 \right) | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle = \frac{2}{3} \lambda(R) [3\Sigma^2 - S(S+1)] . \quad (4.28)$$

Um den zweiten Summand der Spin-Spin Wechselwirkung, der nur für Zustände mit $|\Lambda| = 1$ von Null verschieden ist, zu bestimmen, werden die Quadrate der Leiteroperatoren des Spindrehimpuls benötigt:

$$\hat{S}^{\pm} \hat{S}^{\pm} |\Sigma\rangle = [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} [S(S+1) - (\Sigma \pm 1)(\Sigma \pm 2)]^{1/2} |\Sigma \pm 2\rangle. \quad (4.29)$$

Wenn sich infolge dieser Spin-Spin-Wechselwirkung die Spindrehimpulsquantenzahl Σ um ± 2 ändert, wie es durch das Quadrat der Leiteroperatoren beschrieben wird, kann dies nur mit einer Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl Λ um ∓ 2 einhergehen, ohne die Regel $\Delta\Omega = 0$ zu verletzen. Ein Beispiel dafür ist das von Null verschiedene Matrixelement $\langle {}^3\Pi_0 : J S 0 - 1 + 1 | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_0 : J S 0 + 1 - 1 \rangle$ in der Matrixdarstellung eines ${}^3\Pi$ -Zustands im Hundschen Kopplungsfall (a) mit dem Wert $2\alpha'(R)$. Die von Null verschiedenen Matrixelemente des zweiten Summanden aus Gleichung 4.25 erhält man durch Einsetzen von Gleichung 4.29 in Gleichung 4.26:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{ss'} |J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle &= \alpha'(R) \left(\hat{S}^{\pm} \hat{S}^{\pm} + \hat{S}^{\mp} \hat{S}^{\mp} \right) |J S \Omega \Lambda - 2 \Sigma + 2\rangle \\ &= \alpha'(R) \left([S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)]^{1/2} [S(S+1) - (\Sigma+1)(\Sigma+2)]^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + [S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)]^{1/2} [S(S+1) - (\Sigma-1)(\Sigma-2)]^{1/2} \right) |J S \Omega \Lambda - 2 \Sigma + 2\rangle \\ \langle J S \Omega \Lambda - 2 \Sigma + 2 | \hat{H}^{ss'} |J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle &= \alpha'(R) \left([S(S+1) - \Sigma(\Sigma+1)]^{1/2} [S(S+1) - (\Sigma+1)(\Sigma+2)]^{1/2} \right. \\ &\quad \left. + [S(S+1) - \Sigma(\Sigma-1)]^{1/2} [S(S+1) - (\Sigma-1)(\Sigma-2)]^{1/2} \right) \end{aligned} \quad (4.30)$$

Damit kann die energetische Aufspaltung der e und f Niveaus eines ${}^3\Pi$ -Zustands erklärt werden, die im Matrixelement $\langle {}^3\Pi_0 e | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_0 f \rangle$ in der Matrixdarstellung eines ${}^3\Pi$ -Zustands im Hundschen Kopplungsfall (a) erkennbar ist. In einem ${}^3\Pi_0$ -Zustand führt diese Wechselwirkung zu einer messbaren Lambdaverdopplung bei den Rotationsquantenzahlen ($J' = J'' = 0$), während in allen anderen ${}^3\Pi$ -Zuständen die Lambdaverdopplung erst bei angeregter Rotation auftritt. ^[52,59]

Die Matrix der Spin-Spin-Wechselwirkungen sieht beispielsweise im ${}^3\Pi$ -Zustand wie folgt aus:

$$\begin{pmatrix} \langle {}^3\Pi_0 | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_0 \rangle & \langle {}^3\Pi_0 | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_1 \rangle & \langle {}^3\Pi_0 | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_2 \rangle \\ \langle {}^3\Pi_1 | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_1 \rangle & \langle {}^3\Pi_1 | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_2 \rangle & \\ \langle {}^3\Pi_2 | \hat{H}^{ss} | {}^3\Pi_2 \rangle & & \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2/3\lambda \underbrace{[3 \cdot (-1)^2 - 1(1+1)]}_{=1} \pm 2\alpha'(R) & 0 & 0 \\ & -4/3\lambda & 0 \\ & & 2/3\lambda \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

Für die Berechnung der von Null verschiedenen Nichtdiagonalelemente der Matrix muss jedoch hinzugefügt werden, dass es Spin-Spin-Wechselwirkungen gibt, bei denen die Bestimmung der Matrixelemente etwas komplizierter ist und deren Einfluss auf die Rotationsenergieniveaus sich beispielsweise nicht von bestimmten Einflüssen der Spin-Bahn-Wechselwirkung trennen lässt. ^[59] Diese Spin-Bahn-Wechselwirkungen werden in dieser Beschreibung mit Hilfe der Van Vleck-Transformation erklärt.

Da für alle nicht Σ -Zustände die Spin-Spin-Wechselwirkung nur eine Asymmetrie der Spin-Bahn Aufspaltung bewirkt, bietet es sich an, auch diese Energiekorrekturen in die elektronischen Energien der Zustände einzurechnen.

Der Spin-Rotations Operator berücksichtigt die Wechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und dem Magnetfeld der Kernbewegung. Die effektive Form des Operators für den Kopplungsfall (a) ist nach *Brown and Watson* ^[73] gegeben durch:

$$\hat{H}^{SR} = \gamma \hat{\vec{R}} \hat{\vec{S}} = \gamma(R) \left(\hat{\vec{J}} - \hat{\vec{L}} - \hat{\vec{S}} \right) \hat{\vec{S}} \quad (4.32)$$

Unter Berücksichtigung der Phasenkonvention nach *Condon, Shortley* und *Hougen* können auch die Eigenwerte des Spin-Rotations Operators mit den Leiteroperatoren \hat{J}^{\pm} und \hat{S}^{\pm} aus Gleichung 4.27 konstruiert werden. [68,72]

Da der Ausdruck $\gamma(R) \hat{L} \cdot \hat{S}$ die gleichen Operatoren wie der Spin-Bahn-Wechselwirkungsoperator \hat{H}^{so} enthält, kann dieser Beitrag auch bei der Berechnung der Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Die Entscheidung an welcher Stelle er berechnet wird, stellt für alle $\Lambda \neq 0$ -Zustände keine Schwierigkeit dar, weil bei diesen Zuständen $\gamma(R) \ll A$ gilt und damit mit einer Genauigkeit besser als ein Prozent gilt: $A(R) \hat{L} \cdot \hat{S} - \gamma(R) \hat{L} \cdot \hat{S} = A(R) \hat{L} \cdot \hat{S}$. [59]

Zu diesem Operator können die Diagonalmatrixelemente im Hundschen Kopplungsfall (a) deshalb mit folgender Gleichung ausgewertet werden:

$$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma | \hat{H}^{SR} | J S \Omega \Lambda \Sigma \rangle = \gamma [\Sigma^2 - S(S+1)] . \quad (4.33)$$

Die Auswertung von Nichtdiagonalelementen erfolgt nach:

$$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma | \frac{\gamma}{2} \hat{J}^{\pm} \hat{S}^{\mp} | J S \Omega \pm 1 \Lambda \Sigma \pm 1 \rangle = \left(\frac{\gamma}{2} \right) [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} . \quad (4.34)$$

Die Eigenwerte des $^3\Pi$ -Zustandes zu diesem Operator lauten daher in der Matrixdarstellung:

$$\begin{pmatrix} \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{SR} | ^3\Pi_0 \rangle & \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{SR} | ^3\Pi_1 \rangle & \langle ^3\Pi_0 | \hat{H}^{SR} | ^3\Pi_2 \rangle \\ \langle ^3\Pi_1 | \hat{H}^{SR} | ^3\Pi_1 \rangle & \langle ^3\Pi_1 | \hat{H}^{SR} | ^3\Pi_2 \rangle & \\ \langle ^3\Pi_2 | \hat{H}^{SR} | ^3\Pi_2 \rangle & & \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\gamma & (\gamma/2)\sqrt{2x} & 0 \\ & -2\gamma & (\gamma/2)\sqrt{x-2} \\ & & -\gamma \end{pmatrix} . \quad (4.35)$$

Mit den vier Matrizen $\langle ^3\Pi | \hat{H}^{ROT} | ^3\Pi \rangle$, $\langle ^3\Pi | \hat{H}^{SO} | ^3\Pi \rangle$, $\langle ^3\Pi | \hat{H}^{SS} | ^3\Pi \rangle$ und $\langle ^3\Pi | \hat{H}^{SR} | ^3\Pi \rangle$ ist es möglich die Energieeigenwerte des $^3\Pi$ -Zustandes anzugeben, sofern eine Wechselwirkung mit anderen elektronischen Zuständen des Titanoxids vernachlässigt wird. Um die Wechselwirkungen mit anderen Zuständen zu beschreiben, können erweiterte Matrizen der Form $\Sigma - \Pi$ (siehe Tabelle 4.6) verwendet werden, deren Elemente mit den entsprechenden Formeln und Regeln für die Berechnung der einzelnen Summanden im Hamiltonoperator aus Gleichung 4.14 auszuwerten sind. Mit Hilfe der Van Vleck-Transformation, die im nächsten Unterkapitel ausführlich beschrieben wird, ist es möglich die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Matrixblöcken mit unterschiedlicher Bahndrehimpulsquantenzahl Λ zu berücksichtigen, ohne die vollständige Matrix mit allen Zuständen diagonalisieren zu müssen.

Die bisher beschriebenen Wechselwirkungen im Hamiltonoperator, die auch als Wechselwirkungen erster Ordnung bezeichnet werden können beispielsweise zur Erklärung des beobachteten Bandenkopfes im R-Zweig nicht dienen. Die hierfür verantwortliche Zentrifugaldehnung, die in diesem Abschnitt nicht explizit als Wechselwirkung im Hamiltonoperator dargestellt wurde, kann mit der Van Vleck-Transformation als ein Beitrag aus einer nicht entartete Störungsrechnung zweiter Ordnung berücksichtigt werden.

Die bereits erwähnte Lambdaverdopplung ist qualitativ ausgedrückt auf eine Wechselwirkung mit Σ -Zuständen zurückzuführen und lässt sich auch mit einer Van Vleck-Transformation einbeziehen. Deshalb soll im Folgenden das prinzipielle Vorgehen bei einer Van Vleck-Transformation am Beispiel einiger ausgewählter Matrixelemente des $^3\Pi$ -Zustandes illustriert werden.

Wie die Lambdaverdopplung auch direkt im effektiven Hamiltonoperator berücksichtigt werden kann, haben *Brown et al.* 1979 für Π -Zustände und 1987 zusammen mit *Merer* auch für Δ -Zustände gezeigt. [73,74]

Van Vleck-Transformation am Beispiel der $|D^3\Sigma\rangle$ -, $|B^3\Pi\rangle$ - und $|X^3\Delta\rangle$ -Zustände

Mit einer Van Vleck-Transformation ist es möglich, den Einfluss von anderen elektronischen Zuständen in der Energieniveaumatrix eines interessierenden Zustandes einzubeziehen. Dies wird schematisch verdeutlicht und beispielhaft an ausgewählten Matrixelementen des $|B^3\Pi\rangle$ -Zustand des TiO gezeigt. In der Energieniveaumatrix die in Tabelle 4.5 gezeigt ist, sind die Matrixelemente eines ungestörten $|B^3\Pi\rangle$ -Zustandes dargestellt.

Tabelle 4.5 : Tabellarische Auflistung der Einträge in der Wechselwirkungsmatrix der $^3\Pi$ -Zustände im TiO. Jedes Bracket $\langle \hat{H} |$ steht für die Summe aus den jeweiligen Beiträgen der Einzelmatrizen H^{ROT} , H^{SO} , etc. Die e/f Symmetrie ist hier nicht mit angegeben, weil die Rechenregeln für die Wechselwirkungen zwischen den elektronischen Zuständen nur eine $e \leftrightarrow e$ oder $f \leftrightarrow f$ Beeinflussung erlauben und deshalb zwei getrennte Matrizen für alle e- und alle f-symmetrischen Zustände aufgestellt werden können.

Zustand		$ B^3\Pi_0\rangle$	$ B^3\Pi_1\rangle$	$ B^3\Pi_2\rangle$
	QZ	$ J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$	$ J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$	$ J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$
$\langle B^3\Pi_0 $	$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma $	$\langle J 1 0 1 -1 \hat{H} J 1 0 1 -1 \rangle$	$\langle J 1 0 1 -1 \hat{H} J 1 1 1 0 \rangle$	$\langle J 1 0 1 -1 \hat{H} J 1 2 1 1 \rangle$
$\langle B^3\Pi_1 $	$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma $		$\langle J 1 1 1 0 \hat{H} J 1 1 1 0 \rangle$	$\langle J 1 1 1 0 \hat{H} J 1 2 1 1 \rangle$
$\langle B^3\Pi_2 $	$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma $			$\langle J 1 2 1 1 \hat{H} J 1 2 1 1 \rangle$

Das Diagonalelement $\langle J 1 0 1 -1 | \hat{H} | J 1 0 1 -1 \rangle$ entspricht beispielsweise folgendem Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 \langle J 1 0 1 -1 | \hat{H} | J 1 0 1 -1 \rangle &= \langle J 1 0 1 -1 | \hat{H}_0 + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{SS} + \hat{H}^{SR} + \hat{H}^{ROT} | J 1 0 1 -1 \rangle \\
 &= \underbrace{E_{e0} - A + 2/3\lambda - \gamma}_{E_e} + B[x + 1]; \quad x = J(J + 1)
 \end{aligned}
 \tag{4.36}$$

Dabei ist E_{e0} die Energiedifferenz zwischen dem $|X^3\Delta_1\rangle$ Grundzustand und dem $|B^3\Pi_0\rangle$ -Zustand, die mit der Spin-Bahn-Kopplungsenergie A , der Spin-Spin-Kopplungsenergie $2/3\lambda$ und der Spin-Rotationsenergie γ zur störungstheoretisch korrigierten Energiedifferenz E_e zusammengefasst werden kann, weil die genannten Beiträge nicht von der Rotationsquantenzahl abhängig sind. Da die Rotationsenergie $B[x + 1]$ mit der Rotationskonstante B immer als vielfaches von $J(J + 1)$ auftritt wird in den folgenden Gleichungen die Abkürzung $x = J(J + 1)$ verwendet.

Sofern nur störungstheoretische Wechselwirkungen erster Ordnung berücksichtigt werden, werden die $|B^3\Pi\rangle$ -Zustände nur von $|^3\Sigma\rangle$ -Zuständen und den $|X^3\Delta\rangle$ -Zuständen beeinflusst, was durch folgende Energieniveaumatrix veranschaulicht wird:

Dabei ist zu beachten, dass bei $|B^3\Pi\rangle$ und $|X^3\Delta\rangle$ jeweils drei Unterzustände bedingt durch die Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigt werden müssen. Interessieren nur die Energieniveaus von einem der Zustände (z.B. $|B^3\Pi\rangle$), können die Wechselwirkungen mit den anderen Zuständen durch eine Van Vleck-Transformation in den entsprechenden Diagonalblock der Energieniveaumatrix (z.B. $\langle ^3\Pi | \hat{H} | ^3\Pi \rangle$) eingebracht werden. Letztendlich muss dann nicht die gesamte Hamiltonmatrix diagonalisiert werden, sondern mit Hilfe des effektiven Hamiltonoperators wird der Einfluss der anderen elektronischen Zustände in den Matrixelementen der interessierenden Zustände erfasst.

In diesen Energieniveaumatrixblöcken befinden sich aber nur wenige von Null verschiedene Einträge, weil in einem günstig gewählten Hundschen Kopplungsfall viele Wechselwirkungen keine Beiträge in den Nebendiagonalelementen der Matrix erzeugen. Dies sei am Beispiel der reinen Rotationswechselwirkungsmatrix der Σ -, Π - und Δ -Zustände verdeutlicht:

Tabelle 4.6 : Einträge der Wechselwirkungsmatrix der Σ -, Π - und Δ -Zustände im TiO. Für die $|^3\Sigma\rangle$ -Zustände ist der Gesamtdrehimpuls Ω gleich der Projektion des Spindrehimpuls $\Sigma = -1, 0, 1$. Bei der Berücksichtigung der Wechselwirkung der Σ -Zustände mit anderen Zuständen, ist es nötig die e/f- bzw. \pm -Symmetrie zu beachten, weil beispielsweise die $^3\Sigma_0^-$ -Zustände zu den e-Zuständen gezählt werden und die $^3\Sigma_0^+$ -Zustände zu den f-symmetrischen Zuständen gehören. ^[59]

Zustand		$ ^3\Sigma^\pm\rangle$	$ B\ ^3\Pi_f^e\rangle$	$ X\ ^3\Delta_f^e\rangle$
	QZ	$ J\ S\ \Omega' = \Sigma'\ \Lambda' = 0\ \Sigma'\rangle$	$ J\ S\ \Omega' = 0, 1, 2\ \Lambda' = 1\ \Sigma'\rangle$	$ J\ S\ \Omega' = 1, 2, 3\ \Lambda' = 2\ \Sigma'\rangle$
$\langle\ ^3\Sigma^\pm $	$\langle J\ S\ \Omega = \Sigma\ \Lambda = 0\ \Sigma $	$\left(\langle\ ^3\Sigma^\pm \hat{H} ^3\Sigma^\pm\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$\left(\langle\ ^3\Sigma^\pm \hat{H} ^3\Pi_f^e\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$\left(\langle\ ^3\Sigma^\pm \hat{H} ^3\Delta_f^e\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$
$\langle B\ ^3\Pi_f^e $	$\langle J\ S\ \Omega = 0, 1, 2\ \Lambda = 1\ \Sigma $	$\left(\langle\ ^3\Pi_f^e \hat{H} ^3\Sigma^\pm\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$\left(\langle\ ^3\Pi_f^e \hat{H} ^3\Pi_f^e\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$\left(\langle\ ^3\Pi_f^e \hat{H} ^3\Delta_f^e\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$
$\langle X\ ^3\Delta_f^e $	$\langle J\ S\ \Omega = 1, 2, 3\ \Lambda = 2\ \Sigma $	$\left(\langle\ ^3\Delta_f^e \hat{H} ^3\Sigma^\pm\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$\left(\langle\ ^3\Delta_f^e \hat{H} ^3\Pi_f^e\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$	$\left(\langle\ ^3\Delta_f^e \hat{H} ^3\Delta_f^e\rangle\right)_{\Omega\Lambda\Sigma\Omega'\Lambda'\Sigma'}$

$$\begin{pmatrix}
 \Sigma_{-1}^\pm \Sigma_{-1}^\pm & \Sigma_{-1}^\pm \Sigma_0^\pm & \Sigma_{-1}^\pm \Sigma_1^\pm & \Sigma_{-1}^\pm \Pi_{0f}^e & \Sigma_{-1}^\pm \Pi_{1f}^e & \Sigma_{-1}^\pm \Pi_{2f}^e & \Sigma_{-1}^\pm \Delta_{1f}^e & \Sigma_{-1}^\pm \Delta_{2f}^e & \Sigma_{-1}^\pm \Delta_{3f}^e \\
 & \Sigma_0^\pm \Sigma_0^\pm & \Sigma_0^\pm \Sigma_1^\pm & \Sigma_0^\pm \Pi_{0f}^e & \Sigma_0^\pm \Pi_{1f}^e & \Sigma_0^\pm \Pi_{2f}^e & \Sigma_0^\pm \Delta_{1f}^e & \Sigma_0^\pm \Delta_{2f}^e & \Sigma_0^\pm \Delta_{3f}^e \\
 & & \Sigma_1^\pm \Sigma_1^\pm & \Sigma_1^\pm \Pi_{0f}^e & \Sigma_1^\pm \Pi_{1f}^e & \Sigma_1^\pm \Pi_{2f}^e & \Sigma_1^\pm \Delta_{1f}^e & \Sigma_1^\pm \Delta_{2f}^e & \Sigma_1^\pm \Delta_{3f}^e \\
 & & & \Pi_{0f}^e \Pi_{0f}^e & \Pi_{0f}^e \Pi_{1f}^e & \Pi_{0f}^e \Pi_{2f}^e & \Pi_{0f}^e \Delta_{1f}^e & \Pi_{0f}^e \Delta_{2f}^e & \Pi_{0f}^e \Delta_{3f}^e \\
 & & & & \Pi_{1f}^e \Pi_{1f}^e & \Pi_{1f}^e \Pi_{2f}^e & \Pi_{1f}^e \Delta_{1f}^e & \Pi_{1f}^e \Delta_{2f}^e & \Pi_{1f}^e \Delta_{3f}^e \\
 & & & & & \Pi_{2f}^e \Pi_{2f}^e & \Pi_{2f}^e \Delta_{1f}^e & \Pi_{2f}^e \Delta_{2f}^e & \Pi_{2f}^e \Delta_{3f}^e \\
 & & & & & & \Delta_{1f}^e \Delta_{1f}^e & \Delta_{1f}^e \Delta_{2f}^e & \Delta_{1f}^e \Delta_{3f}^e \\
 & & & & & & & \Delta_{2f}^e \Delta_{2f}^e & \Delta_{2f}^e \Delta_{3f}^e \\
 & & & & & & & & \Delta_{3f}^e \Delta_{3f}^e
 \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

Die Bezeichnung $\Lambda_\Omega \Lambda_{\Omega'}$ ist eine Abkürzung für das Matrixelement $\langle ^3\Lambda_\Omega | \hat{H}^{ROT} | ^3\Lambda_{\Omega'} \rangle$. Die von Null verschiedenen Matrixelemente der $\Sigma^\pm - \Pi$, $\Sigma^\pm - \Delta$ und $\Pi - \Delta$ Blöcke, werden mit der Van Vleck-Transformation als störungstheoretischer Beitrag zu den Matrixelementen des $\Pi - \Pi$ und des $\Delta - \Delta$ Blocks hinzugefügt, wie das genau geschieht soll nachfolgend gezeigt werden. Die resultierende Matrix hat dann folgende Gestalt:

$$\begin{pmatrix}
 \widetilde{\Sigma_{-1}^\pm \Sigma_{-1}^\pm} & \widetilde{\Sigma_{-1}^\pm \Sigma_0^\pm} & \widetilde{\Sigma_{-1}^\pm \Sigma_1^\pm} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & \widetilde{\Sigma_0^\pm \Sigma_0^\pm} & \widetilde{\Sigma_0^\pm \Sigma_1^\pm} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & \widetilde{\Sigma_1^\pm \Sigma_1^\pm} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & \widetilde{\Pi_{0f}^e \Pi_{0f}^e} & \widetilde{\Pi_{0f}^e \Pi_{1f}^e} & \widetilde{\Pi_{0f}^e \Pi_{2f}^e} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & \widetilde{\Pi_{1f}^e \Pi_{1f}^e} & \widetilde{\Pi_{1f}^e \Pi_{2f}^e} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & \widetilde{\Pi_{2f}^e \Pi_{2f}^e} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & \widetilde{\Delta_{1f}^e \Delta_{1f}^e} & \widetilde{\Delta_{1f}^e \Delta_{2f}^e} & \widetilde{\Delta_{1f}^e \Delta_{3f}^e} \\
 & & & & & & & \widetilde{\Delta_{2f}^e \Delta_{2f}^e} & \widetilde{\Delta_{2f}^e \Delta_{3f}^e} \\
 & & & & & & & & \widetilde{\Delta_{3f}^e \Delta_{3f}^e}
 \end{pmatrix}, \quad (4.38)$$

wobei die Matrixelemente $\widetilde{\Lambda_\Omega \Lambda_{\Omega'}}$ die störungstheoretische korrigierten Matrixelemente $\Lambda_\Omega \Lambda_{\Omega'}$ der vollständigen Matrix sind. Um die störungstheoretischen Korrekturen der Van Vleck-Transformation zu den Matrixelementen zu bestimmen wird im folgenden Abschnitt die Van Vleck-Transformation in Anlehnung an die Darstellung von A. M. Rosnik und W. F. Polik beschrieben. ^[75]

Die Van Vleck-Transformation kann als eine Form der Störungstheorie aufgefasst werden, die ein geeignetes Näherungsverfahren ist, um die Hamiltonmatrix in Block-Diagonalform zu bringen. ^[59,76–80] Dabei geht es bei dieser Form

der Störungstheorie nicht nur darum, ein einzelnes Diagonalmatrixelement zu betrachten, sondern einen ganzen Block an Matrixelementen. Eine beliebige Hamiltonsche Matrix \mathbb{H} kann beispielsweise in vier Blöcke aufgeteilt werden:

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \mathbb{H}_2 & \mathbb{H}_{1\sim 2} \\ \mathbb{H}_{2\sim 1} & \mathbb{H}_1 \end{pmatrix}. \quad (4.39)$$

wie es in Gleichung 4.39 gezeigt ist. Auf diese Weise könnte auch Gleichung 4.37 vereinfacht dargestellt werden. Die zunächst willkürliche Aufteilung der Matrix, die durch die Blockindices $1, 1 \sim 2, 2 \sim 1, 2$ angedeutet ist, ist im Falle von Gleichung 4.37 durch die Beschränkung der spektroskopischen Messdaten auf die Δ - und Π -Blöcke motiviert, die im Sinne von Gleichung 4.39 einem Block mit Index 1 entsprechen. Die Zustände im Block \mathbb{H}_1 werden in der Literatur häufig als Klasse 1 Zustände bezeichnet, um anzudeuten, dass die Energien dieser Zustände beispielsweise von wesentlicher Bedeutung für die Erklärung eines beobachteten Spektrums ist. Die Zustände im Block \mathbb{H}_2 sind nicht direkt von Interesse, oft aber von großer Anzahl. Durch die Kopplung von verschiedenen physikalischen Bewegungen im Molekül, wie zum Beispiel der Spin-Bahn-Kopplung, gibt es in der exakten Hamiltonschen Matrix von Null verschiedene Matrixelemente in den Blöcken $\mathbb{H}_{1\sim 2}$ und $\mathbb{H}_{2\sim 1}$, die oft als Störung bezeichnet werden und so die Verbindung der Van Vleck-Transformation zur Störungstheorie auch sprachlich erklären. Die Energieeigenwerte der Hamiltonschen Matrix \mathbb{H} zu bestimmen wird durch die Matrixelemente in den Blöcken $\mathbb{H}_{1\sim 2}$ und $\mathbb{H}_{2\sim 1}$ stark erschwert.

Die mathematische Prozedur, mit der die Van Vleck-Transformation die Hamiltonsche Matrix umformt, wird durch den unitären Operator \hat{T} beschrieben und sie überführt den Hamiltonoperator \hat{H} des physikalisch-chemischen Problems in einen sogenannten effektiven Hamiltonoperator $\hat{\tilde{H}}$

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{T}^{-1} \hat{H} \hat{T}, \quad (4.40)$$

wobei $\hat{T}^{-1} \hat{T} = \hat{1}$.

Die zugehörige mathematische Prozedur soll dabei die Hamiltonmatrix $\tilde{\mathbb{H}}$ in Blockdiagonalform bringen

$$\tilde{\mathbb{H}} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbb{H}}_2 & 0 \\ 0 & \tilde{\mathbb{H}}_1 \end{pmatrix}, \quad (4.41)$$

um dabei die Wechselwirkungen zwischen den Zuständen der Klasse 1 und 2, die zuvor durch die Matrixelemente in den Blöcken $\mathbb{H}_{1\sim 2}$ und $\mathbb{H}_{2\sim 1}$ dargestellt wurden, in dem Block $\tilde{\mathbb{H}}_1$ mit abzubilden. Der Einfluss den die Klasse 2 Zustände auf die Energieeigenwerte der Klasse 1 Zustände haben, kann dann allein durch Diagonalisieren der Untermatrix $\tilde{\mathbb{H}}_1$ gewonnen werden. Die Matrixform in Gleichung 4.40 stellt eine Näherung dar, weil in vielen Fällen auch in den Nullblöcken $\tilde{\mathbb{H}}_{2\sim 1}$ und $\tilde{\mathbb{H}}_{1\sim 2}$ von Null verschiedene Terme auftauchen können, wie im Verlauf der Darstellung der Transformation noch gezeigt wird.

Um den Effekt der Transformation \hat{T} auf den Hamiltonoperator \hat{H} zu verdeutlichen, wird zunächst der Hamiltonoperator \hat{H} , wie in der Störungstheorie üblich, als Summe aus mehreren Termen aufgefasst, die mit Hilfe eines Parameters λ nach der Wichtigkeit der Störung geordnet werden

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' + \lambda^2 \hat{H}'' + \dots, \quad (4.42)$$

wobei \hat{H}^0 das ungestörte System beschreibt und die gestrichelten Terme die Störungen erster und zweiter Ordnung angeben. Der Hamiltonoperator wurde dazu nur bis zur zweiten Ordnung \hat{H}'' entwickelt, auch wenn im Prinzip

Störungen höherer Ordnung berücksichtigt werden können.^[81,82] Das Ausführen der Transformation ergibt einen effektiven Hamiltonoperator $\hat{\tilde{H}}$ der Form:

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{\tilde{H}}^0 + \lambda \hat{\tilde{H}}' + \lambda^2 \hat{\tilde{H}}'' + \dots \quad (4.43)$$

Zum Transformationsoperator \hat{T} gehört eine unitäre Matrix \mathbb{T} , d.h. die inverse Matrix \mathbb{T}^{-1} ist gleich der konjugiert transponierten (adjungierten) Matrix \mathbb{T}^\dagger . Unitäre Operatoren, zu denen eine unitäre Matrix gehört, können als $\exp(i\hat{M})$ geschrieben werden, wobei der Operator \hat{M} durch eine hermitesche (selbstadjungierte) Matrix \mathbb{M} dargestellt wird, d.h. \mathbb{M} ist gleich der konjugierten transponierten Matrix \mathbb{M}^\dagger .^[83]

Damit kann \hat{T} als $\hat{T} = \exp(i\lambda\hat{M}) = \hat{1} + i\lambda\hat{M} - \frac{\lambda^2}{2}\hat{M}^2 + \dots$ entwickelt werden, wobei der Operator \hat{M} hermitisch und λ der bereits erwähnte skalare Parameter ist. Die Transformation angewandt auf den Hamiltonoperator in Gleichung 4.40 bzw. 4.42 führt zu:

$$\begin{aligned} \hat{\tilde{H}} &= \hat{T}^{-1} \hat{H} \hat{T} \\ &= \left[\hat{1} - i\lambda\hat{M} - \frac{\lambda^2}{2}\hat{M}^2 + \dots \right] (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' + \lambda^2\hat{H}'' + \dots) \left[\hat{1} + i\lambda - \frac{\lambda^2}{2}\hat{M}^2 + \dots \right] \\ &= \hat{H}^0 - i\lambda\hat{H}^0\hat{M} + i\lambda\hat{M}\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' - \frac{\lambda^2}{2}\hat{H}^0\hat{M}^2 + \lambda^2\hat{M}\hat{H}^0\hat{M} - \frac{\lambda^2}{2}\hat{M}^2\hat{H}^0 - i\lambda^2\hat{H}'\hat{M} + i\lambda^2\hat{M}\hat{H}' + \lambda^2\hat{H}'' + \dots \end{aligned} \quad (4.44)$$

Da nur Terme bis zur zweiten Ordnung betrachtet werden, wurden alle Beiträge in $\lambda^3, \lambda^4 \dots$ vernachlässigt. Ein Koeffizientenvergleich zwischen Gleichung 4.43 und 4.44 geordnet nach den Potenzen in λ ergibt:

$$\lambda^0 : \hat{\tilde{H}}^0 = \hat{H}^0 \quad (4.45)$$

$$\lambda^1 : \hat{\tilde{H}}' = \hat{H}' + i(\hat{H}^0\hat{M} - \hat{M}\hat{H}^0) \quad (4.46)$$

$$\lambda^2 : \hat{\tilde{H}}'' = \hat{H}'' + i(\hat{H}'\hat{M} - \hat{M}\hat{H}') + \hat{M}\hat{H}^0\hat{M} - \frac{1}{2}(\hat{H}^0\hat{M}^2 - \hat{M}^2\hat{H}^0) . \quad (4.47)$$

Zwei Eigenschaften sind für die Konstruktion der Van Vleck-Transformation essentiell: Die Transformation darf die Wechselwirkungen innerhalb eines Blocks nicht verändern und es muss sich zumindest näherungsweise eine Block-Diagonalmatrix ergeben, d.h. Matricelemente, die Klasse 1 und Klasse 2 Zustände koppeln, müssen verschwinden.

Der effektive Hamiltonoperator $\hat{\tilde{H}}$, der durch die Gleichungen 4.45-4.47 festgelegt ist, wird später im Detail diskutiert. Die Beiträge in $\hat{\tilde{H}}$ der Klasse 1 Zustände werden hervorgehoben, da nur diese bestimmt werden sollen. Der Term in nullter Ordnung λ^0 ist einfach gleich \hat{H}^0 , das heißt:

$$\tilde{H}_{ab}^0 = H_{ab}^0 \quad (4.48)$$

Die Basisfunktionen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ sind so konstruiert, dass \hat{H}^0 diagonal ist, sodass sich $H_{aa}^0 = E_a^0$ ergibt, wobei $|a\rangle$ eine Basisfunktion aus der Klasse 1 ist, und $\tilde{H}_{ab}^0 = H_{ab}^0 = 0$ ist, falls $|a\rangle$ ungleich $|b\rangle$ ist. Außerdem werden die Basisfunktionen so gewählt, dass $H_{\gamma\gamma}^0 = E_\gamma^0$ ist, wobei $|\gamma\rangle$ nun eine Basisfunktion aus der Klasse 2 ist. Zusätzlich gilt $\tilde{H}_{a\gamma}^0 = H_{a\gamma}^0 = 0$. Dies kann als

$$\tilde{H}_{ij}^0 = E_i^0 \delta_{ij} \quad (4.49)$$

zusammengefasst werden.

Die Van Vleck-Transformation soll nicht die Klasse 1-Klasse 1 oder Klasse 2-Klasse 2 Wechselwirkungen verändern. Um dies zu erfüllen werden die Bedingungen

$$M_{ab} = 0 \quad (4.50)$$

und

$$M_{\gamma\beta} = 0 \quad (4.51)$$

eingeführt, wobei $|b\rangle$ eine Klasse 1 und $|\beta\rangle$ eine Klasse 2 Basisfunktion ist. Die Bedingungen in Gleichung 4.50 stellt sicher, dass die Transformation die Wechselwirkungen zwischen Klasse 1 Zuständen unverändert lässt. Genauso wird durch die Bedingung 4.51 erreicht, dass durch die Transformation die Kopplungen zwischen Klasse 2 Zuständen gleich bleiben.

Zusätzlich dürfen die Matricelemente in $\hat{\tilde{H}}$ die Klasse 1 Zustände mit Klasse 2 Zuständen verknüpfen, also die Blöcke $\tilde{\mathbb{H}}_{2\sim 1}$ und $\tilde{\mathbb{H}}_{1\sim 2}$, zumindest in erster Ordnung keine Terme enthalten, sodass die Hamiltonsche Matrix des effektiven Hamiltonoperators näherungsweise block-diagonal ist. Um dies zu erreichen, muss $\tilde{H}'_{a\gamma} = 0$ sein. Dies ist gleichbedeutend mit der Erfüllung der Bedingung

$$M_{a\gamma} = \frac{-iH'_{a\gamma}}{E_a^0 - E_\gamma^0} . \quad (4.52)$$

Mit Hilfe der Bedingungen 4.50-4.52 lassen sich die Klasse 1-Klasse 2 Wechselwirkungen aus Gleichung 4.46 durch

$$\begin{aligned} \tilde{H}'_{a\gamma} &= H'_{a\gamma} + i \left[(\hat{M}\hat{H}^0)_{a\gamma} - (\hat{H}^0\hat{M})_{a\gamma} \right] \\ &= H'_{a\gamma} + i \left(\hat{M}_{a\gamma}\hat{H}_{\gamma\gamma}^0 - \hat{H}_{aa}^0\hat{S}_{a\gamma} \right) \\ &= H'_{a\gamma} + i \frac{-iH'_{a\gamma}}{E_a^0 - E_\gamma^0} E_\gamma^0 - i E_a^0 \frac{(-i)H'_{a\gamma}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \\ &= H'_{a\gamma} + \frac{H'_{a\gamma}E_\gamma^0}{E_a^0 - E_\gamma^0} - \frac{E_a^0 H'_{a\gamma}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \\ &= 0 . \end{aligned} \quad (4.53)$$

ausdrücken, d.h. dass $\hat{\tilde{H}}'$ in der Tat in Blockdiagonalform vorliegt, sofern es keine Wechselwirkungen aus Gleichung 4.47 oder höherer Ordnung in λ gibt.

Um nun zu einem Ergebnis für die Berechnung der Matricelemente zu kommen, wird die Definition der Matrizenmultiplikation ausgenutzt, $(MH^0)_{a\gamma} = \sum_i M_{ai}H_{i\gamma}^0$ sowie $(H^0M)_{a\gamma} = \sum_i H_{ai}^0M_{i\gamma}$, wobei i einen Zustand repräsentiert durch den eine Klasse 1 Zustand $|a\rangle$ mit einem Klasse 2 Zustand $|\gamma\rangle$ wechselwirkt. Da $M_{ab} = 0$ und $M_{\gamma\beta} = 0$ sein muss, kann nur $M_{a\gamma}$ ungleich Null sein.

Dass die Wechselwirkungen zwischen Klasse 1 und Klasse 2 Zuständen als Matricelemente im Klasse 1 Block $\tilde{\mathbb{H}}_1$ des effektiven Hamiltonoperators $\hat{\tilde{H}}$ berücksichtigt sind, wird also durch Gleichung 4.53 sichergestellt.^[84] Durch das Nullsetzen der Klasse 1 - Klasse 2 Matricelemente $\tilde{H}'_{a\gamma}$ ergibt sich somit $H'_{a\gamma} = i \left[(\hat{H}^0\hat{M})_{a\gamma} - (\hat{M}\hat{H}^0)_{a\gamma} \right]$.

Weil sich die Klasse 1 - Klasse 2 Elemente in $\hat{\tilde{H}}'$ durch die Transformation exakt aufheben, verbleiben in $\hat{\tilde{H}}'$ nur Matricelemente vom Typ \tilde{H}'_{ab} und $\tilde{H}'_{\gamma\beta}$, sodass die Energiekorrektur in erster Ordnung durch

$$\tilde{H}'_{ab} = H'_{ab} \quad (4.54)$$

gegeben ist. Die Energiekorrektur \tilde{H}''_{ab} in zweiter Ordnung von Klasse 1 Zuständen wird nun berechnet. Um die Rechnung zu vereinfachen, wird Gleichung 4.47 umgestellt:

$$\hat{H} = \hat{H}'' + \frac{i}{2} \left[(\hat{M}\hat{H}' - \hat{H}'\hat{M}) + (\hat{M}\hat{H}' - \hat{H}'\hat{M}) \right], \quad (4.55)$$

wobei Gleichung 4.46 zur Vereinfachung berücksichtigt wurde. Die vollständige Rechnung zu Gleichung 4.55 ist im Anhang zu finden.

Das Matrixelement \tilde{H}''_{ab} wird nun erhalten, indem Gleichung 4.55 berücksichtigt wird

$$\tilde{H}''_{ab} = H''_{ab} + \frac{i}{2} \left[(MH' - H'M)_{ab} + (M\tilde{H}' - \tilde{H}'M)_{ab} \right] \quad (4.56)$$

$$= H''_{ab} + \frac{i}{2} \left[(MH')_{ab} - (H'M)_{ab} + (M\tilde{H}')_{ab} - (\tilde{H}'S)_{ab} \right], \quad (4.57)$$

wobei die Abkürzung $(MH')_{ab}$ für die Matrixmultiplikation $(MH')_{ab} = \sum_i M_{ai}H'_{ib}$ verwendet wurde.

Da $M_{ab} = 0$ und $M_{\gamma\beta} = 0$, können nur $M_{a\gamma}$ und $M_{\gamma a}$ von Null verschieden sein. Das impliziert, dass Klasse 1 Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ nur mittels eines Klasse 2 Zustands miteinander wechselwirken können

$$\tilde{H}''_{ab} = H''_{ab} + \frac{i}{2} \sum_{\gamma} (M_{a\gamma}H'_{\gamma b} - H'_{a\gamma}M_{\gamma b} + M_{a\gamma}\tilde{H}'_{\gamma b} - \tilde{H}'_{a\gamma}M_{\gamma b}). \quad (4.58)$$

Aus Gleichung 4.53 ist $\tilde{H}'_{a\gamma} = 0$ und ihrer Entsprechung für $|\gamma\rangle$ und $|b\rangle$, nämlich $\tilde{H}'_{\gamma b} = 0$, sowie der Definition von $M_{a\gamma}$ in Gleichung 4.52 ergibt sich

$$\begin{aligned} \tilde{H}''_{ab} &= H''_{ab} + \frac{i}{2} \sum_{\gamma} (M_{a\gamma}H'_{\gamma b} - H'_{a\gamma}M_{\gamma b}) \\ \tilde{H}''_{ab} &= H''_{ab} + \frac{i}{2} \sum_{\gamma} \left(\frac{-iH'_{a\gamma}H'_{\gamma b}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} - \frac{H'_{a\gamma}(-i)H'_{\gamma b}}{E_{\gamma}^0 - E_b^0} \right) \\ &= H''_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \left(\frac{H'_{a\gamma}H'_{\gamma b}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} - \frac{H'_{a\gamma}H'_{\gamma b}}{E_{\gamma}^0 - E_b^0} \right) \\ &= H''_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \left(\frac{H'_{a\gamma}H'_{\gamma b}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} + \frac{H'_{a\gamma}H'_{\gamma b}}{E_b^0 - E_{\gamma}^0} \right). \end{aligned} \quad (4.59)$$

Die Energiekorrekturen nullter, erster und zweiter Ordnung, die in den Gleichungen 4.48, 4.54 und 4.59 angegeben sind, können zu \tilde{H}_{ab} zusammengefasst werden:

$$\tilde{H}_{ab} = \tilde{H}_{ab}^0 + \lambda \tilde{H}'_{ab} + \lambda^2 \tilde{H}''_{ab} = H_{ab}^0 + \lambda H'_{ab} + \lambda^2 H''_{ab} + \frac{\lambda^2}{2} \sum_{\gamma} \left(\frac{H'_{a\gamma}H'_{\gamma b}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} + \frac{H'_{a\gamma}H'_{\gamma b}}{E_b^0 - E_{\gamma}^0} \right). \quad (4.60)$$

Die Gleichung 4.60 ist identisch mit Gleichung 4.2.17 von Lefebvre und Field's, allerdings mit dem Zusatzterm $\lambda^2 H''_{ab}$, da Terme zweiter Ordnung in Gleichung 4.42 eingeschlossen waren.^[84]

Da der Parameter λ willkürlich gewählt werden kann, wird er gleich Eins gesetzt, sodass sich das Endergebnis

$$\tilde{H}_{ab} = \tilde{H}_{ab}^0 + \tilde{H}'_{ab} + \tilde{H}''_{ab} = H_{ab}^0 + H'_{ab} + H''_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \left(\frac{H'_{a\gamma} H'_{\gamma b}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} + \frac{H'_{a\gamma} H'_{\gamma b}}{E_b^0 - E_{\gamma}^0} \right). \quad (4.61)$$

ergibt. Dabei sollte beachtet werden, dass über alle $|\gamma\rangle$ -Zustände der Klasse 2 summiert wird, aber nicht über Zustände der Klasse 1.

Die Gleichung 4.61 ist die Grundlage für die Berücksichtigung von starken und schwachen Wechselwirkungen bis zur zweiten Ordnung. Die Van Vleck Störungstheorie ist allgemeiner als die nicht entartete Störungstheorie zweiter Ordnung, weil letztere nur ein Spezialfall für die Diagonalmatrixelemente $|b\rangle = |a\rangle$ darstellt.^[78,85]

$$\begin{aligned} \tilde{H}''_{aa} &= H''_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \left(\frac{H'_{a\gamma} H'_{\gamma a}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} + \frac{H'_{a\gamma} H'_{\gamma a}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} \right) \\ &= H''_{aa} + \sum_{\gamma} \left(\frac{H'_{a\gamma} H'_{\gamma a}}{E_a^0 - E_{\gamma}^0} \right). \end{aligned} \quad (4.62)$$

Der Vorteil der Van Vleck-Transformation gegenüber der nicht entarteten Störungstheorie zweiter Ordnung ist, dass Diagonal- als auch Nichtdiagonal-Matrixelemente von Klasse 1 Zuständen berechnet werden können, während mit der nicht entarteten Störungstheorie zweiter Ordnung nur Diagonalelemente zugänglich sind. Die Van Vleck-Transformation erlaubt starke Wechselwirkungen innerhalb der Klasse 1 Zustände als auch schwache Wechselwirkungen mit Klasse 2 Zuständen zu erfassen.

Mit Hilfe der Gleichungen 4.61 und 4.62 können nun die Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators, wie zum Beispiel $\langle B^3\Pi_0 | \hat{H} | B^3\Pi_0 \rangle$ bestimmt werden.

Nachdem in den letzten beiden Unterkapiteln gezeigt wurde, wie die Hamiltonoperatoren ohne Berücksichtigung von Störungen für TiO dargestellt werden können und wie mit Hilfe der Van Vleck-Transformation die Störungskorrekturen bis zur zweiten Ordnung für einzelne Matrixelemente berechnet werden, wird nun am Beispiel eines Matrixelements des exakten Hamiltonoperators (welches an sich nicht analytisch dargestellt werden kann) das Matrixelement des effektiven Hamiltonoperators berechnet.

Als erstes Beispiel für die Störungskorrektur mit Hilfe der Van Vleck-Transformation wird beim $^3\Pi_0$ -Zustand gezeigt, wie die Zentrifugaldehnung als Störung des Rotationsenergieoperators berücksichtigt wird:

$$\begin{aligned} \langle ^3\Pi_0, v | \hat{H} | ^3\Pi_0, v' \rangle &= \langle ^3\Pi_0, v | \hat{H}^0 | ^3\Pi_0, v' \rangle + \langle ^3\Pi_0, v | (\hat{H}^{ROT} + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{SS} + \hat{H}^{SR})' | ^3\Pi_0, v' \rangle \\ &\quad + \langle ^3\Pi_0, v | (\hat{H}^{ROT} + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{SS} + \hat{H}^{SR})'' | ^3\Pi_0, v' \rangle \\ &\quad + \sum_{\gamma} \left(\frac{\langle ^3\Pi_0, v | (\hat{H}^{ROT} + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{SS} + \hat{H}^{SR})' | \gamma \rangle \langle \gamma | (\hat{H}^{ROT} + \hat{H}^{SO} + \hat{H}^{SS} + \hat{H}^{SR})' | ^3\Pi_0, v' \rangle}{E_{^3\Pi_0, v}^0 - E_{\gamma}^0} \right) \end{aligned} \quad (4.63)$$

mit: $\gamma = ^3\Sigma^{\pm f}_e, ^3\Pi^e_f$ und $^3\Delta^e_f$.

Um die Summe über die Zustände γ aus Gleichung 4.63 weiter auszuwerten, können die Summanden in der Basis der Schwingungseigenfunktionen des nicht rotierenden Moleküls entwickelt werden und damit wird der Rotationsanteil der Matrixelemente von dem rotationsunabhängigen Anteil der Matrixelemente separiert. Dieser rotationsunabhängige Anteil:

$$\sum_{\nu} \frac{\langle \nu | B(R) | \nu' \rangle \langle \nu' | B(R) | \nu \rangle}{E(\nu) - E(\nu')} = D_{\nu} , \quad (4.64)$$

wird als störungstheoretischer Parameter D_{ν} zusammengefasst, welcher die Zentrifugaldehnung beschreibt, wobei der Index ν andeuten soll, dass die Zentrifugaldehnung von der Schwingungsquantenzahl abhängig ist. Da die Summierung der Schwingungszustandsmatrixelemente $\langle \nu | B(R) | \nu' \rangle$ über alle gebundenen Zustände und mit Integration über das Kontinuum auszuführen ist,^[69] wird durch die Van Vleck-Transformation so der Effekt aller $\Delta \nu \neq 0$ Matrixelemente in den $\Delta \nu = 0$ -Block der $H_{3\Pi^3\Pi_J}$ Matrix eingebracht und die Rotationskonstante $B(R)$, deren Kern-Kern-Abstandsabhängigkeit jetzt berücksichtigt wird, kann auch für Übergänge mit Schwingungsanregung ($\Delta \nu \neq 0$) verwendet werden.^[59]

Da die Potentialkurven der elektronischen Zustände eines Moleküls sich stark unterscheiden können, gehört zu jedem elektronischen Zustand auch ein Satz von Konstanten, wie die Rotationskonstante, die störungstheoretische Korrekturen erster Ordnung erlauben und wie die Zentrifugaldehnung die störungstheoretische Korrekturen zweiter Ordnung einführen. Zusammen mit den Matrixelementen $\langle {}^3\Pi_0 | \hat{R}^2 | {}^3\Pi_0 \rangle = [x + 1]$ und $\langle {}^3\Pi_0 | \hat{R}^2 | {}^3\Pi_1 \rangle = -\sqrt{2x}$ mit $\hat{R}^2 = \left[\hat{J} - \hat{L} - \hat{S} \right]^2$ aus dem letzten Unterkapitel und der Definition der Zentrifugaldehnung ergibt sich ein wichtiger Anteil für die störungstheoretische Korrektur des $\langle {}^3\Pi_0 | \hat{H} | {}^3\Pi_0 \rangle$ Matrixelements:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{\langle {}^3\Pi_0 | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi_i \rangle \langle {}^3\Pi_i | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi_0 \rangle}{E_{3\Pi_0}^0 - E_{3\Pi_i}^0} &= \langle {}^3\Pi_0 | \hat{R}^2 | {}^3\Pi_0 \rangle \langle {}^3\Pi_0 | \hat{R}^2 | {}^3\Pi_0 \rangle \cdot \sum_{\nu'} \frac{\langle \nu | B(R) | \nu' \rangle \langle \nu' | B(R) | \nu \rangle}{E_{\nu}^0 - E_{\nu'}^0} \\ &\quad + \langle {}^3\Pi_0 | \hat{R}^2 | {}^3\Pi_1 \rangle \langle {}^3\Pi_1 | \hat{R}^2 | {}^3\Pi_0 \rangle \cdot \sum_{\nu'} \frac{\langle \nu | B(R) | \nu' \rangle \langle \nu' | B(R) | \nu \rangle}{E_{\nu}^0 - E_{\nu'}^0} \\ &= [x + 1]^2 \cdot D_{\nu} \\ &\quad + (\sqrt{2x})^2 \cdot D_{\nu} , \end{aligned} \quad (4.65)$$

welcher die Zentrifugaldehnung im Matrixelement $\langle {}^3\Pi_0 | \hat{H} | {}^3\Pi_0 \rangle$ erfasst. Bei den anderen Matrixelementen wird die Zentrifugaldehnung in ähnlicher Weise berücksichtigt. Wendet man dieses Vorgehen auf alle Beiträge aus der Van Vleck-Transformation an, ergeben sich weitere Korrekturterme, die für die Simulation des Spektrums von Bedeutung sind, auch wenn sich aufgrund von Korrelationseffekten nicht alle eindeutig aus einem experimentellen Spektrum bestimmen lassen.^[73] Einige dieser Korrekturterme sind nicht mit der Rotationsquantenzahl J verknüpft und können daher in die elektronische Energie E_e als additive Konstanten eingerechnet werden. Die Korrekturterme zweiter Ordnung, die die Lambdaverdopplung des ${}^3\Pi$ -Zustands erklären können, werden hier in folgende drei Parameter zusammengefasst:

$$o^{\Pi}({}^3\Sigma^{\pm}) = \frac{1}{2} \sum_{3\Sigma^{\pm}} (-1)^s \frac{\langle {}^3\Pi | A(R) \hat{L}^{\pm} | {}^3\Sigma^{\pm} \rangle \langle {}^3\Sigma^{\pm} | A(R) \hat{L}^{\pm} | {}^3\Pi \rangle}{E({}^3\Pi) - E({}^3\Sigma^{\pm})} \quad (4.66)$$

$$p^{\Pi}({}^3\Sigma^{\pm}) = 2 \sum_{3\Sigma^{\pm}} (-1)^s \frac{\langle {}^3\Pi | A(R) \hat{L}^{\pm} | {}^3\Sigma^{\pm} \rangle \langle {}^3\Sigma^{\pm} | B(R) \hat{L}^{\pm} | {}^3\Pi \rangle}{E({}^3\Pi) - E({}^3\Sigma^{\pm})} \quad (4.67)$$

$$q^{\Pi}({}^3\Sigma^{\pm}) = 2 \sum_{3\Sigma^{\pm}} (-1)^s \frac{\langle {}^3\Pi | B(R) \hat{L}^{\pm} | {}^3\Sigma^{\pm} \rangle \langle {}^3\Sigma^{\pm} | B(R) \hat{L}^{\pm} | {}^3\Pi \rangle}{E({}^3\Pi) - E({}^3\Sigma^{\pm})}, \quad (4.68)$$

wobei für ${}^3\Sigma^{+}$ -Zustände $s = 0$ und für ${}^3\Sigma^{-}$ -Zustände $s = 1$ gilt. In dieser Definition sind die Faktoren, die sich aus Gleichung 4.63 für die Kreuzterme, wie beispielsweise $\hat{H}^{ROT} \hat{H}^{SO}$, ergeben mitberücksichtigt. Die Bezeichnung mit o, p und q folgt der Potenz (0, 1 und 2) mit der der Rotationsenergieoperator \hat{H}^{ROT} in den Korrekturterm eingeht und der Index Π gibt den betreffenden elektronischen Zustand an. Zum Beispiel ergibt sich der Korrekturterm $q^{\Pi}(\Sigma_0^-)$, der eine Wechselwirkung eines Σ Zustandes mit einem ${}^3\Pi$ Zustand beschreibt, für das Matrixelement $\langle {}^3\Pi_0 | \hat{H} | {}^3\Pi_0 \rangle$ aus der $\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1$ -Störung die von $\hat{H}^{ROT} \hat{H}^{ROT}$, also $(\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+) (\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+)$ beschrieben wird unter Berücksichtigung der e/f Symmetrie und Gleichung 4.19 zu:

$$\begin{aligned} \frac{\langle {}^3\Pi_0^e | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Sigma_0^- \rangle \langle {}^3\Sigma_0^- | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi_0^e \rangle}{E({}^3\Pi_0^e) - E({}^3\Sigma_0^-)} &= \frac{\langle {}^3\Pi_0^e | B(R) (\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+) | {}^3\Sigma_0^- \rangle \langle {}^3\Sigma_0^- | B(R) (\hat{L}^+ \hat{S}^- + \hat{L}^- \hat{S}^+) | {}^3\Pi_0^e \rangle}{E({}^3\Pi_0^e) - E({}^3\Sigma_0^-)} \\ &= -2 \cdot \frac{\langle {}^3\Pi_0^e | B(R) \hat{L}^+ | {}^3\Sigma_0^- \rangle \langle {}^3\Sigma_0^- | B(R) \hat{L}^- | {}^3\Pi_0^e \rangle}{E({}^3\Pi_0^e) - E({}^3\Sigma_0^-)} = q^{\Pi}(\Sigma_0^-). \end{aligned} \quad (4.69)$$

Die $\hat{H}^{ROT} \hat{H}^{ROT}$ Wechselwirkungen zwischen beispielsweise einem ${}^3\Sigma_{-1}^{\pm}$ -Zustand und dem ${}^3\Pi_0$ -Zustand, also einer $(\hat{J}^+ \hat{L}^- + \hat{J}^- \hat{L}^+)$ -Wechselwirkung kann mit dem gleichen Parameter $q^{\Pi}(\Sigma^{\pm})$ erfasst werden, wenn der Parameter wie oben gezeigt als Summe der Wechselwirkungen dargestellt wird:

$$\begin{aligned} \frac{\langle {}^3\Pi_0^e | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Sigma_{-1}^+ \rangle \langle {}^3\Sigma_{-1}^+ | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi_0^e \rangle}{E({}^3\Pi_0^e) - E({}^3\Sigma_{-1}^+)} &= \frac{\langle {}^3\Pi_0^e | B(R) (\hat{J}^+ \hat{L}^- + \hat{J}^- \hat{L}^+) | {}^3\Sigma_{-1}^+ \rangle \langle {}^3\Sigma_{-1}^+ | B(R) (\hat{J}^+ \hat{L}^- + \hat{J}^- \hat{L}^+) | {}^3\Pi_0^e \rangle}{E({}^3\Pi_0^e) - E({}^3\Sigma_{-1}^+)} \\ &= 2 \cdot x \cdot \frac{\langle {}^3\Pi_0^e | B(R) \hat{L}^+ | {}^3\Sigma_{-1}^+ \rangle \langle {}^3\Sigma_{-1}^+ | B(R) \hat{L}^- | {}^3\Pi_0^e \rangle}{E({}^3\Pi_0^e) - E({}^3\Sigma_{-1}^+)} = x \cdot q^{\Pi}(\Sigma^+), \end{aligned} \quad (4.70)$$

wobei hier nach Gleichung 4.18 eine Proportionalität zu $x = J(J+1)$ berücksichtigt werden muss und bei *Hocking et al.* der Parameter mit der Rotationskonstante B verrechnet wird, obwohl diese in einigen Matrixelementen beispielsweise eine $(x+1)$ -Proportionalität aufweist. Für die spätere Simulation des Spektrums ist dieser Unterschied für kleine J unwesentlich, weil die Rotationskonstante B mit ca. $0,5 \text{ cm}^{-1}$ viel größer ist $x \cdot q^{\Pi}(\Sigma^{\pm})$ mit ca. $4 \cdot (4+1) \cdot 0,003 \text{ cm}^{-1}$ und für $J \geq 5$: $J(J+1) \simeq J(J+1) + 1$ ist, was jeweils zu einer relativen Ungenauigkeit von weniger als 10% führt. Eine wesentlich kleinere Lambdaverdopplung als im ${}^3\Pi$ -Zustand existiert auch im ${}^3\Delta$ -Zustand. Weil die e und f Komponenten im ${}^3\Delta$ -Zustand über $\Delta\Lambda = \pm 2$ verbunden sind, kann diese Lambdaverdopplung mit einer störungstheoretischen Behandlung in vierter Ordnung erklärt werden, was *Brown und Merer* als Motivation für eine allgemeinere Definition der Lambdaverdopplungs-Wechselwirkung im Hamiltonoperator selbst benutzten^[73], während in dieser Arbeit die Lambdaverdopplung des ${}^3\Delta$ -Zustandes vernachlässigt wird.

Bei der Auswahl des Hamiltonoperators für das Titan(II)oxid Molekül wurde auf die Abhängigkeit der Parameter (B, A , etc.) vom Kernverbindungsabstand R hingewiesen, aber eine konkrete Berücksichtigung bisher aufgeschoben. Anhand der Definition der Zentrifugaldehnung als störungstheoretischer Parameter zweiter Ordnung ist schon zu erkennen, dass sich hier durch die Van Vleck-Transformation eine allgemeine Möglichkeit anbietet, solchen Effekten Rechnung zu tragen. Es können damit weitere störungstheoretische Parameter zweiter Ordnung definiert werden, die die Abhängigkeit der erwähnten Parameter vom Kernverbindungsabstand R in die Matrix einbringen:

$$a = \sum_{v'} \frac{\langle v|A(R)|v'\rangle^2}{E(v) - E(v')} \quad (4.71)$$

$$A_D = 2 \sum_{v'} \frac{\langle v|A(R)|v'\rangle \langle v'|B(R)|v\rangle}{E(v) - E(v')} \quad (4.72)$$

$$\gamma_D = 2 \sum_{v'} \frac{\langle v|\hat{\gamma}(R)|v'\rangle \langle v'|B(R)|v\rangle}{E(v) - E(v')} \quad (4.73)$$

$$\lambda_D = 2 \sum_{v'} \frac{\langle v|\lambda(R)|v'\rangle \langle v'|B(R)|v\rangle}{E(v) - E(v')} \quad (4.74)$$

$$\alpha_D = 2 \sum_{v'} \frac{\langle v|\alpha(R)|v'\rangle \langle v'|B(R)|v\rangle}{E(v) - E(v')} \quad (4.75)$$

Im allgemeinen sind diese Parameter nicht diagonal in der Schwingungsquantenzahl v , was aber für das beobachtete Spektrum mit $v'' = v' = 0$ keine Auswirkung hat. Solange nur ein Schwingungsübergang beobachtet wird, bleibt also die explizite Schwingungsquantenzahlabhängigkeit der abstandsabhängigen Parameter verborgen.

Um nun die diagonalen oder nicht-diagonalen Matrixelemente des effektiven Hamiltonoperators zu bestimmen, werden für ein Matrixelement \tilde{H}_{aa} oder \tilde{H}_{ab} die Beiträge erster Ordnung und alle Beiträge zweiter Ordnung (quadratische Terme z.B.: $\hat{H}^{ROT} \hat{H}^{ROT}$ und alle Kreuzterme wie z.B.: $\hat{H}^{ROT} \hat{H}^{SO}$, etc.) nach Gleichung 4.62 oder 4.61 berücksichtigt, die für jedes γ (also der Zustand über den die Kopplung der Zustände a und b erfolgen kann) auftreten können. Die Beiträge zweiter Ordnung, die sich aus \hat{H}^{SS} , \hat{H}^{SR} und ihren Kombinationen ergeben, können leider nicht einwandfrei aus dem Spektrum bestimmt werden, weil sie entweder in der gleichen Proportionalität wie die Rotationskonstante in die Matrixelemente eingehen, oder in die elektronische Energie eingerechnet werden.

Die Matrixelementbeiträge des effektiven Hamiltonoperators beispielsweise zu $\langle {}^3\Pi_0 | \tilde{H} | {}^3\Pi_0 \rangle$ ergeben sich dann aus den ungestörten Summanden aus Unterkapitel 4.3.2 und den Störungskorrekturen $\langle {}^3\Pi_0 | \hat{H}'' | {}^3\Pi_0 \rangle$ bis zur zweiten Ordnung zu:

$$\begin{aligned} E_{e,0} - A + 2/3\lambda + 2\alpha' - \gamma + a + o^\Pi(\Sigma_0^\pm) + p^\Pi(\Sigma_0^\pm) + q^\Pi(\Sigma_0^\pm) - A\gamma + 4/9\lambda^2 + \gamma^2 + A2/3\lambda + \gamma2/3\lambda \\ + \{B - A_D + 2/3\lambda_D - \gamma_D\} \cdot [x + 1] - 2\gamma_D \cdot \sqrt{x \cdot (x - 2)} \\ + 1/2 \cdot \{q^\Pi({}^3\Sigma^-) + q^\Pi({}^3\Sigma^+) + q^\Pi({}^3\Delta)\} \cdot [x] \\ + D_v \cdot [x^2 + 4x + 1], \end{aligned} \quad (4.76)$$

wobei für die rotationsquantenzahlabhängigen Beiträge die Abkürzung $x = J(J + 1)$ verwendet wurde. Eine detaillierte Berechnung einiger Matrixelemente ist im Anhang 6.5 zu finden. Die Parameter λ_D und γ_D die hier zur Rotationskonstante B addiert werden, lassen sich nicht aus dem Spektrum bestimmen, und sind in der Darstellung des Rotationsenergiematrixelements $\langle {}^3\Pi_0 | \hat{H} | {}^3\Pi_0 \rangle$ von *Hocking et al.* vermutlich deshalb nicht explizit aufgeführt.

Das Zusammenfügen aller Beiträge erster und zweiter Ordnung von allen Matrixelementen des $B {}^3\Pi$ -Zustandes ergibt die folgende Matrix für die Rotationsenergieniveaus des $B {}^3\Pi$ -Zustandes, wobei die e, f Aufspaltung der Energieniveaus infolge der Lambdaverdopplung mit den entsprechenden \pm -Symbolen berücksichtigt ist. Für die konkrete Berechnung der e -Niveaus beispielsweise, wäre die gezeigte Matrix mit positiven Vorzeichen, an den Stellen an denen sich \pm Symbole befinden, zu diagonalisieren.

Tabelle 4.7 : Rotationsenergiematrix der Π -Zustände im TiO nach *Hocking et al.* [52]

Zustand		$ B^3\Pi_0\rangle$	$ B^3\Pi_1\rangle$	$ B^3\Pi_2\rangle$
	QZ	$ J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$	$ J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$	$ J S \Omega \Lambda \Sigma\rangle$
$\langle B^3\Pi_0 $	$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma $	$E_{0\pm} + \{B^* - A_D\} [x+1]$ $-D_\nu [x^2 + 4x + 1]$	$-\sqrt{2x} \{B^* - 1/2\gamma^* - 1/2A_D$ $-2D_\nu [x+1] \mp q^\Pi(3\Sigma^\pm) \mp 1/2p^\Pi(3\Sigma^\pm)\}$	$\sqrt{x(x-2)} \{-2D_\nu$ $\mp 1/2p^\Pi(3\Sigma^\pm)\}$
$\langle B^3\Pi_1 $	$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma $		$E_1 + B^* [x+1] - D_\nu [x^2 + 6x - 3]$ $\mp 1/2p^\Pi(3\Sigma^\pm) x$	$\sqrt{2(x-2)} \{B^* - 1/2\gamma^*$ $+ 1/2A_D - 2D_\nu [x-1]\}$
$\langle B^3\Pi_2 $	$\langle J S \Omega \Lambda \Sigma $			$E_2 + \{B^* + A_D\} [x-3]$ $-D_\nu [x^2 - 4x + 5]$

In der Rotationsenergiematrix wurden zusätzlich folgende abkürzende Schreibweisen verwendet:

$$\begin{aligned}
 o^\Pi(3\Sigma^\pm) &= o^\Pi(3\Sigma^+) - o^\Pi(3\Sigma^-) \\
 B^* &= B + 1/2q^\Pi(3\Sigma^+) + 1/2q^\Pi(3\Sigma^-) + 1/2q^\Pi(3\Delta) \\
 \gamma^* &= \gamma - 1/2p^\Pi(3\Sigma^+) - 1/2p^\Pi(3\Sigma^-) - 1/2p^\Pi(3\Delta) \\
 E_e &= E_{e,0} + o^\Pi(3\Sigma^+) + o^\Pi(3\Sigma^-) + p^\Pi(3\Sigma^+) + p^\Pi(3\Sigma^-) + q^\Pi(3\Sigma^+) + q^\Pi(3\Sigma^-) - q^\Pi(3\Delta) \\
 E_{0+} &= E_e - A - \gamma + 2/3\lambda + a - o^\Pi(3\Sigma^\pm) - p^\Pi(3\Sigma^\pm) - q^\Pi(3\Sigma^\pm) + \alpha' \\
 E_{0-} &= E_e - A - \gamma + 2/3\lambda + a + o^\Pi(3\Sigma^\pm) + p^\Pi(3\Sigma^\pm) + q^\Pi(3\Sigma^\pm) - \alpha' \\
 E_1 &= E_e - 4/3\lambda - 2\gamma + o^\Pi(3\Delta) + p^\Pi(3\Delta) \\
 E_2 &= E_e + A - \gamma + 2/3\lambda + a - o^\Pi(3\Sigma^+) - o^\Pi(3\Sigma^-) - p^\Pi(3\Sigma^+) - p^\Pi(3\Sigma^-) + o^\Pi(3\Delta) + p^\Pi(3\Delta) \quad (4.77)
 \end{aligned}$$

Zur Veranschaulichung der Definition der Spin-Bahn-Aufspaltungsenergien E_1 und E_2 und der Lambdaverdopplungsenergien E_{0+} und E_{0-} ist ein Ausschnitt aus dem Energieniveauschema aus Unterkapitel 4.1 unter Berücksichtigung der Lambdaverdopplung im $B^3\Pi_0$ -Zustand bei der Rotationsquantenzahl $J = 0$ gezeigt.

Als Nullpunkt der Energieskala wird das niedrigste Rotationsniveau des Grundzustandes $X^3\Delta_1$ mit der niedrigsten Schwingungsquantenzahl $\nu = 0$ gewählt, wobei die Lambdaverdopplung in den $X^3\Delta$ -Zuständen bei der nachfolgenden Simulation des Spektrums vernachlässigt wird, um im Bild der Störungstheorie zweiter Ordnung bleiben zu können. Die Lambdaverdopplung der $B^3\Pi_1$ und $B^3\Pi_2$ -Zustände ist im Gegensatz zu zum $B^3\Pi_0$ -Zustand bei kleinen Rotationsquantenzahlen zuerst nicht erkennbar und macht sich erst bei größeren Rotationsquantenzahlen bemerkbar. [52] Die Zustände $X^3\Delta_3$ und $B^3\Pi_2$ sind nicht dargestellt, weil die Definition der Spin-Bahn-Aufspaltungsenergien E_2 auf die gleiche Art und Weise wie für E_1 erfolgt.

Aus dem Energieniveauschema wird nochmal deutlich, dass zur Simulation des Spektrums ebenfalls die Rotationsenergiematrixelemente der Δ -Zustände benötigt werden, deren Matrix im Anhang dargestellt ist. Auch in dieser Matrix gibt es ein Matrixelement, dass in der Arbeit von *Hocking et al.* mit einem Schreibfehler belastet ist: $^3\Delta_1^3\Delta_3$, wie auch ein Vergleich mit *Gustavsson et al.* zeigt [86]. Eine detaillierte eine Auswertung der Matrixelemente erscheint deshalb auch hier sinnvoll, wobei die Details nur beispielhaft im Anhang wiedergegeben sind. Durch Diagonalisieren der $^3\Pi$ - und $^3\Delta$ - Matrizen können die Wellenzahlen der einzelnen Rotationslinien des Spektrums berechnet werden. Für die Simulation des Spektrums anhand der spektroskopischen Konstanten, die im nächsten Kapitel gezeigt ist, werden beide Matrizen jeweils für die e- und f- Niveaus der lambdaverdoppelten Rotationslinien bis zur Rotationsquantenzahl $J = 60$ ausgewertet.

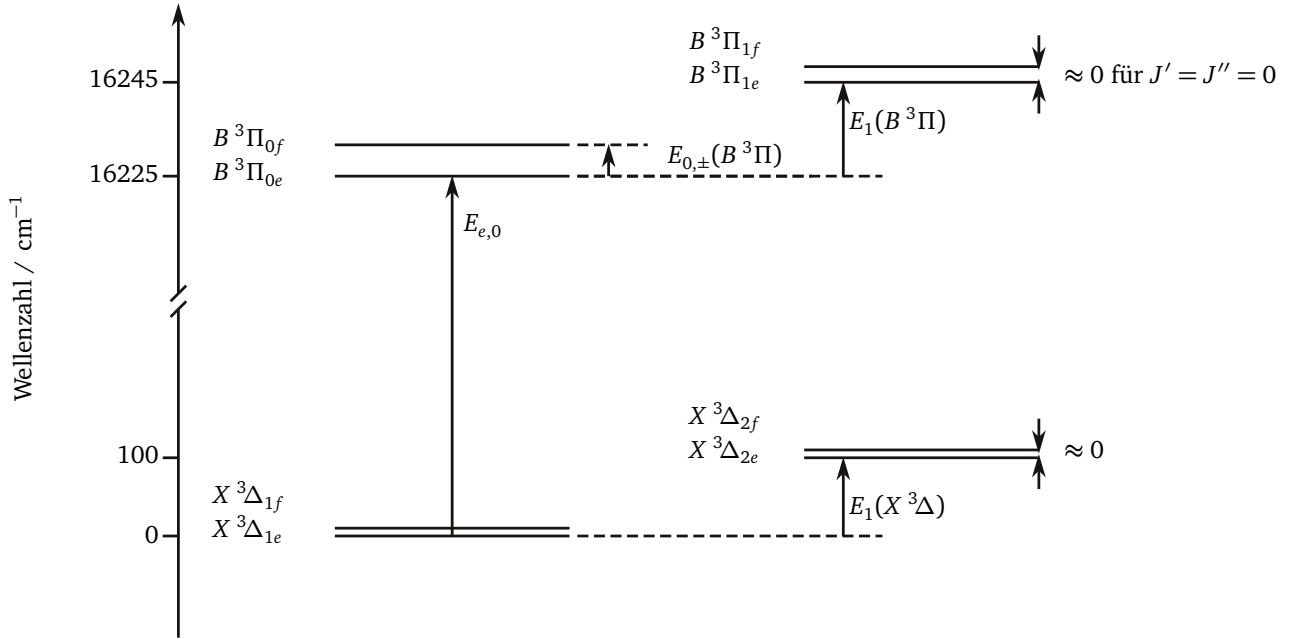


Abbildung 4.12 : Ausschnitt aus dem Energieniveauschema des TiO zur Veranschaulichung der Definition der Energiekonstanten in den Rotationsenergiematrizen: Zwei Unterzustände des $B^3\Pi$ und des $X^3\Delta$ Zustandes mit der jeweiligen Lambdauaufspaltungsenergie sind auf einer gebrochenen Energieskala dargestellt.

Tabelle 4.8 : Molekülkonstanten des $B^3\Pi$ -Zustands inklusive der Lambdaverdopplungsparameter für die Berechnung der Rotationsübergänge im TiO. ^[52]

Molekülkonstante	Abkz.	Literaturwert	Einheit
elektronische Nullpunktsenergie $B^3\Pi_0$	$E_{e,0}$	16225,356	cm^{-1}
elektronische Nullpunktsenergie $B^3\Pi_1$	$E_{e,1}$	22,595	cm^{-1}
elektronische Nullpunktsenergie $B^3\Pi_2$	$E_{e,2}$	41,446	cm^{-1}
Rotationskonstante $B^3\Pi$	B^*	0,506	cm^{-1}
Zentrifugaldehnungskonstante $B^3\Pi$	D_v	$0,698 \cdot 10^{-6}$	cm^{-1}
Spin-Bahn-Zentrifugaldehnung $B^3\Pi$	A_D	$-0,111 \cdot 10^{-3}$	cm^{-1}
Spin-Rotationskonstante $B^3\Pi$	γ^*	0,0245	cm^{-1}
Lamdaverdopplungsparameter $B^3\Pi$	$p^\Pi(^3\Sigma^\pm)$	0,0254	cm^{-1}
Lamdaverdopplungsparameter $B^3\Pi$	$q^\Pi(^3\Sigma^\pm)$	$0,292 \cdot 10^{-3}$	cm^{-1}

Simulation des $B^3\Pi_1 \leftarrow X^3\Delta_1$ Übergangs

Die Simulation des Spektrum ist in zweifacher Hinsicht genauer als der nur Zentrifugaldehnungen berücksichtigende Ansatz, weil erstens der Hamilton-Operator auch relativistische Beiträge berücksichtigt und zweitens durch die Matrixendarstellung die elektronischen Wechselwirkungen zwischen mehreren molekularen Zuständen im TiO erfasst werden. Die zwei Matrixrepräsentationen, die jeweils die Anfangszustände $|X^3\Delta\rangle$ und Endzustände $|B^3\Pi\rangle$ enthalten, werden einzeln numerisch diagonalisiert und die Energiedifferenzen der einzelnen Rotationsschwingungsübergänge aus den Eigenwerten berechnet. Die vorhergehende Analyse lässt darauf schließen, dass Rotationsenergieeigenzustände mit $J > 60$ aufgrund ihrer relativ kleinen Besetzungswahrscheinlichkeit vernachlässigt werden können. Die numerische

Diagonalisierung der Matrizen mit Hilfe von *Mathematica 7.0* ergibt die Rotationsenergieeigenwerte der jeweiligen Zustände bis J'' und $J' \leq 60$. Sofern die störungstheoretischen Parameter aus dem vorigen Kapitel noch unbekannt sind, sollte die Matrixdiagonalisierung zuerst analytisch durchgeführt werden, da so die Parameter mit kleinerem Aufwand aus den experimentellen Daten mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gewonnen werden können. Sind die Parameter (z.B. aus der Literatur) bekannt, können aus den Differenzen der entsprechenden Matrixelemente die Wellenzahlen der rovibronischen Übergänge in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl J , also ein verbessertes Fortrat-Diagramm des ${}^3\Pi_1 \leftarrow {}^3\Delta_1$ -Übergangs, berechnet werden. Damit wird ein Vergleich der Wellenzahlen der berechneten Rotationsübergänge mit den Wellenzahlen der experimentell beobachteten Rotationsübergängen möglich. Um von dem Linienspektrum zu einer Simulation des experimentellen Spektrum zu gelangen, muss unter Berücksichtigung der Linienform des Anregungslasers die thermische Besetzung der Zustände an die relativen Intensitäten des rovibronischen Überganges angepasst werden, die über die Franck-Condon-Faktoren und die Hönl-London-Faktoren zugänglich sind.^[46]

Die Besetzungszahlen $N_{J''}$ der Rotationsniveaus $E_{J''}$ des Grundzustandes werden zunächst nach einer Boltzmann-Verteilung mit der Temperatur T_1 unter Berücksichtigung der Entartung der Rotationszustände nach Gleichung (4.78) berechnet.

$$N_{J''} \propto (2J'' + 1) \cdot e^{-\left(\frac{E_{J''}}{k_B T_1}\right)}. \quad (4.78)$$

Durch Faltung des diskreten Linienspektrums $I(\tilde{\nu}')$ mit einer Linienformfunktion $V(\tilde{\nu})$, die der Linienformfunktion des Anregungslasers möglichst gut entspricht, kann das experimentell erwartete Spektrum $I(\tilde{\nu})$ für diese Rotationstemperatur simuliert werden.

$$I(\tilde{\nu}) = \sum_{\tilde{\nu}'} I(\tilde{\nu}') V(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}'). \quad (4.79)$$

Um eine möglichst realistische Linienformfunktion der Simulation zugrunde zu legen, ohne den Rechenaufwand zu sehr auszuweiten, wird anstatt der Voigt Funktion, die eine Faltung aus Gaussfunktion und Lorentzfunktion ist, als Näherung eine sogenannte Pseudo-Voigt-Funktion, also eine Linearkombination aus Gaussfunktion und Lorentzfunktion, gewählt.^[87] Dadurch wird die Berechnung der Linienbreite für die Simulation deutlich vereinfacht. Die Linienbreite von $0,1 \text{ cm}^{-1}$ dieser Pseudo-Voigt-Funktion steht dabei in Einklang mit den Ergebnissen einer zuvor ausgeführten Kalibration des Farbstofflasers mit einer optogalvanischen Lampe.^[46]

Zur Bestimmung der Rotationstemperatur T_1 wird das Spektrum $I(\tilde{\nu})$ unter Berücksichtigung der Hönl-London-Faktoren für mehrere sukzessiv steigende Temperaturen an das experimentell beobachtete Spektrum angepasst.

Bei dieser Anpassung zeigt sich, dass eine einfache Boltzmann-Verteilung die beobachtete Intensitätsverteilung bei keiner Rotationstemperatur ausreichend gut wiedergeben kann. Im Fortrat-Diagramm der Abbildung 4.11 kann schon erahnt werden, dass die Häufung der Linienanzahl im Bandenkopf des R-Zweigs alleine die relativ große Intensität in diesem Bereich nicht erklären kann, sondern bei größeren Rotationsquantenzahlen ebenfalls eine nennenswerte Besetzung vorhanden sein muss. Das legt die Annahme einer bimodalen Rotationstemperaturverteilung im Molekularstrahl mit zwei verschiedenen Rotationstemperaturen T_1 und T_2 nahe:

$$N_j \propto (2J'' + 1) \left\{ \alpha e^{-\left(\frac{E_{J''}}{k_B T_1}\right)} + (1 - \alpha) e^{-\left(\frac{E_{J''}}{k_B T_2}\right)} \right\} \quad (4.80)$$

wobei der Parameter α den Anteil an Molekülen mit der Temperaturen T_1 und T_2 beschreibt und aus der Anpassung der Simulation an das experimentell beobachtete Spektrum bestimmt wird.

Diese bimodale Verteilung kann physikalisch auf mehrere Art und Weisen gedeutet werden. Einerseits könnte es sich um eine Mischung voneinander unabhängiger Ensembles im Molekularstrahl handeln, wenn es beispielsweise bei

der Clusterentstehung Unterschiede zwischen oberflächennahem TiO und Volumen-Ti gibt, das erst in der Gasphase zu TiO reagiert. Ebenso könnte eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung bei der adiabatischen Expansion der Cluster eingefroren sein. In Untersuchungen der Flußcharakteristik von heißem Argonplasma konnten *Gabriel et al.* zeigen, dass es zu bimodalen Geschwindigkeitsverteilungen und damit auch zu bimodalen Energieverteilungen in der Expansionszone kommen kann. Ob sich das Ergebnis auf Heliumexpansionen übertragen lässt und die bimodale Verteilung auf die Expansionsbedingungen zurückgeführt werden kann, bedarf allerdings weiterer Untersuchungen.^[7] Ebenso könnten Unterschiede bei der Umverteilung der Translationsenergie in der Clusterquelle dafür verantwortlich sein, dass die resultierende Verteilung nicht mehr durch einen einzelnen Boltzmannfaktor beschrieben werden kann. So deuten zum Beispiel die Untersuchungen von *Lenzer et al.* daraufhin, dass Rotationszustände mit kleiner Rotationsquantenzahl effektiver abkühlen als die, die zu großen Rotationsquantenzahlen gehören, und damit die ursprünglich einheitliche Boltzmannverteilung zum Teil zu kleineren Rotationsquantenzahlen hin verschoben wird.^[8] *Campargue et al.* finden in ihren Untersuchungen an CO-N₂ und CO-Ar Gemischen Rotationstemperaturen, die vom Abstand der Clusterdüse zu Skimmer beeinflusst werden und mit größerer Rotationsanregung von einer Boltzmannverteilung abweichen.^[88]

Die Simulation ist in Abbildung 4.13 (rot markiert) im Vergleich zum experimentellen REMPI-Spektrum gezeigt. Das experimentelle Spektrum wird, im Gegensatz zu dem einfachen Modell nach Gleichung 4.13, inklusive des Bandenkopfes im R-Zweig gut durch die Simulation wiedergegeben. Der experimentelle Bandenkopf erscheint jedoch schärfer als die Simulation vorhersagt. Die simulierten relativen Intensitäten weichen kaum von den experimentell beobachteten ab und die Wellenzahlen der Maxima stimmen gut mit dem Experiment überein. Es erscheinen lediglich einige wenige schwache Übergänge in der Simulation, die experimentell nicht beobachtet werden.

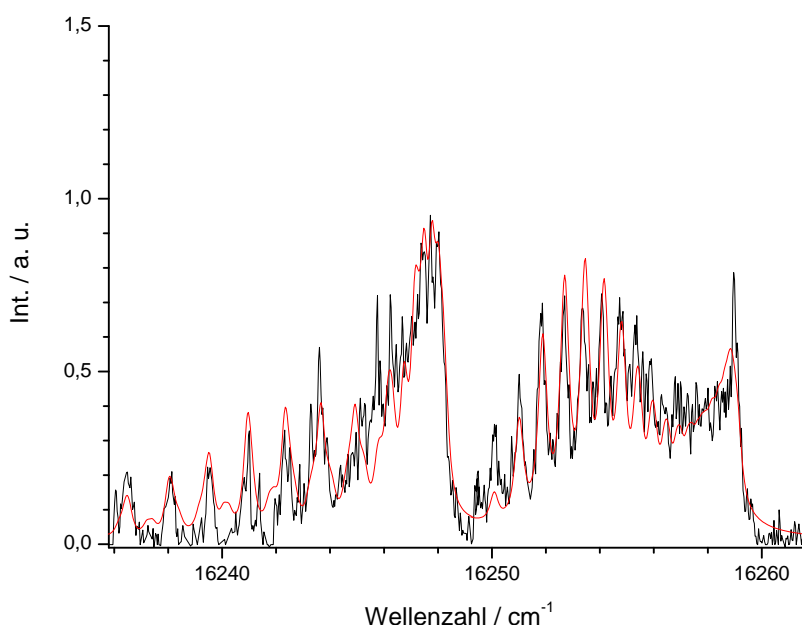


Abbildung 4.13 : Simulation(rot und grün) des rovibronischen Spektrums im Vergleich mit dem Experiment (schwarz): Bis auf kleinere Abweichungen kann das experimentelle Ergebnis vorhergesagt werden. Im Bereich des R-Zweigs ist eine ungewöhnliche Intensitätsverteilung zu beobachten, die mit einer einfachen Boltzmannverteilung der Besetzung der Rotationsniveaus nicht erklärt werden kann.

Mit einem einfachen Optimierungsverfahren wird das simulierte Spektrum an das experimentelle Spektrum angepasst, indem die drei Parameter α , T_1 und T_2 in der Programmierungsumgebung von *Mathematica 7.0* variiert werden. Die Minimierung des Differenzquadrates zwischen dem experimentellen und dem simulierten Spektrum liefert für $T_1 = 18$ K, für $T_2 = 115$ K und für $\alpha = 0,98$. Signifikante Änderungen des Intensitätsverlaufes innerhalb der Zweige ergeben sich nur für Temperaturänderungen in Schritten von ± 5 K.

In diesem Spektrum haben also 98% der TiO Moleküle eine Rotationstemperatur von $(18 \pm 5 \text{ K})$. Diese Rotationstemperaturen liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Rotationstemperaturen auf die *Heiles et al.* mit Stark-Effekt Messungen an Germanium Clustern rückschließen.^[89] Einerseits erscheint es nicht wahrscheinlich, dass Unterschiede bei der Clusterogenese sich nur bei 2% der TiO Moleküle zeigen. Es muss aber beachtet werden, dass das beobachtete Spektrum nur zu einem kleinen Ausschnitt aus dem gesamten Molekularstrahl gehört. Deshalb könnte andererseits hier eine zweite Fraktion von Molekülen im Molekularstrahl sichtbar sein, die ihren Populationsschwerpunkt bei größeren Rotationsquantenzahlen hat und dafür eine geringere Translationstemperatur besitzt. Falls sich Moleküle mit anderen Rotations- und Translationstemperaturen vermehrt im mittleren Bereich des Clusterpulses befinden, würde eine Messung mit einer größeren Zeitdifferenz zwischen der REMPI-Anregung und der Clusterogenese dies zeigen. Aus Zeitgründen war es jedoch nicht möglich diese Untersuchungen durchzuführen. Ob es sich um unterschiedliche Abkühlvorgänge bei der Überschallexpansion der Moleküle in das Hochvakuum handelt, würden zusätzliche Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Überschallexpansion erklären. Weiteren Aufschluss über die Intensitätsverteilung im R-Zweig des Übergangs und ihre physikalische Bedeutung würden auch rotationsaufgelöste Beobachtungen der anderen Subbanden aus Kapitel 4.2 erbringen und die Verwendung des eingebauten Etalons.

Ebenso muss in Bezug auf die Berechnung der Linienintensitäten überlegt werden, ob bei einem Spektrum, bei dem relativistische Korrekturen berücksichtigt wurden, die Hönl-London-Faktoren ebenfalls korrigiert werden müssten. Kleinere Abweichungen in den Linienintensitäten wären dann auch auf die nur näherungsweise gültigen Hönl-London Faktoren zurückzuführen. Die wenigen in der Simulation falsch vorhergesagten Übergänge sind vielleicht auch ein Hinweis darauf. Allerdings würden sich andere Hönl-London Faktoren vor allem auf die Intensitäten bei kleinen Rotationsquantenzahlen auswirken, da bei den größeren Rotationsquantenzahlen der Boltzmannfaktor die Intensitätsverteilung dominiert.

5 Résumé und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Molekularstrahl-Laserspektroskopie-Apparatur aufgebaut, die es gestattet einen schwach erlaubten elektronischen Übergang des Titan(II)oxid spektroskopisch zu erfassen. Die Übergänge des TiO waren für die Leistungsüberprüfung der Apparatur besonders geeignet, da sie trotz ihrer theoretischen Komplexität bereits gut verstanden und beschrieben sind, außerdem stellen sie eine gewisse Herausforderung für den spektroskopischen Teil der Apparatur dar. Durch die erfolgreiche Bestimmung der Besetzungszahlverhältnisse im spin-bahn-aufgespaltenen Grundzustand des TiO im Molekularstrahl konnte gezeigt werden, dass die Expansion der Teilchen ins Vakuum für die elektronischen Zustände nicht zwangsweise in ein thermisches Gleichgewicht mündet. Aufgrund der theoretischen Beschreibung des ausgewählten Überganges war es möglich, die Rotationstemperaturen der TiO Moleküle nach der Überschallexpansion bis auf 5 K genau zu bestimmen.

Das Ziel, die Rotationstemperaturen nach der Überschallexpansion spektroskopisch zu bestimmen, kann insgesamt als erreicht angesehen werden, auch wenn für eine exakte physikalische Deutung der Ergebnisse noch weitere Untersuchungen wünschenswert gewesen wären. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zur Besetzungszahlanalyse von elektronischen Zuständen und der Rotationstemperaturbestimmung muss jedoch als eher eingeschränkt bewertet werden, da für den Erfolg der Methode, die zu untersuchenden Spezies viele Bedingungen gleichzeitig erfüllen müssen. Zusätzlich ist eine ziemlich genaue theoretische Beschreibung der Spektren notwendig, was sicher gerade bei größeren Molekülen und schweren Elementen eine große Hürde darstellt.

Die Temperaturverteilung im Molekularstrahl könnte zukünftig experimentell weiter untersucht werden, indem die Clusterquellengeometrie verändert würde. Das unterschiedliche Abkühlverhalten von Molekülen in verschiedenen Rotationszuständen in die Simulation einfließen zulassen, wäre nur nach hinreichend genauer Charakterisierung der Expansionsdynamik erfolgversprechend.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Bergmann und C. Schäfer, *Vielteilchensysteme*, de Gruyter, 1992.
- [2] A. J. Merer, *Annu. Rev. Chem.* **40**, 407 (1989).
- [3] H. P. Loock, B. Simard, S. Wallin und C. Linton, *J. Chem. Phys.* **109**, 8980 (1998).
- [4] G. S. Hurst, M. G. Payne, S. D. Kramer und J. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 767 (1979).
- [5] L. Bergmann und C. Schäfer, *Gase Nanosysteme Flüssigkeiten*, de Gruyter, 2005.
- [6] M. Schmidt, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland und P. Labastie, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 203402 (2001).
- [7] O. Gabriel, P. G. J. Colsters, D. C. Schram und R. Engeln, *Plasma Sources Science and Technology* **17**, 015011 (2008).
- [8] T. Lenzer, R. Bul'rsing, A. Dittmer, S. S. Panja, D. A. Wild und K. Oum, *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 6377 (2010), PMID: 20469904.
- [9] M. B. Knickelbein, *The Journal of Chemical Physics* **118**, 6230 (2003).
- [10] M. Schnell, C. Herwig und J. A. Becker, *Zeitschrift für Physikalische Chemie/International journal of research in physical chemistry and chemical physics* **217**, 1003 (2003).
- [11] M. C. Heaven, T. A. Miller und V. E. Bondybey, *The Journal of Physical Chemistry* **87**, 2072 (1983).
- [12] V. Bondybey, I. Fischer und R. Schlachta, *Journal of Chemical Sciences* **103**, 313 (1991), 10.1007/BF02842088.
- [13] R. F. Barrow, J. Chevalleyre, C. Effantin, M. A. Lebeault-Dorget, A. J. Ross, G. Wannous und J. Vergès, *Chemical Physics Letters* **214**, 293 (1993).
- [14] F. Claeysens, S. Pratontep, C. Xirouchaki und R. E. Palmer, *Nanotechnology* **17**, 805 (2006).
- [15] S. Li, R. J. van Zee, W. Weltner Jr. und K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett* **243**, 275 (1995).
- [16] J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse und R. E. Smalley, *The Journal of Chemical Physics* **78**, 1627 (1983).
- [17] O. Hübner, H.-J. Himmel, L. Manceron und W. Klopfer, *The Journal of Chemical Physics* **121**, 7195 (2004).
- [18] P. W. Merrill, A. J. Deutsch und P. Keenan, *Astrophys. J.* **136**, 21 (1962).
- [19] T. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [20] A. L. Schawlow und C. H. Townes, *Phys. Rev.* **112**, 1940 (1958).
- [21] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag, 2007.
- [22] J. E. H.J.Eichler, *Laser Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, Springer Berlin, 2010.
- [23] B. W. R. Cheng L. K. und T. C. L. B. tuneable optical parametric, *Appl. Phys. Lett.* **53(3)**, 175 (1988).
- [24] O. Krechkivska und M. D. Morse, *The Journal of Chemical Physics* **133**, 054309 (2010).

-
- [25] M. Doverstål, B. Lindgren, U. Sassenberg und H. Yu, *Chemical Physics Letters* **192**, 283 (1992).
- [26] J. L. Kinsey, *Annual Review of Physical Chemistry* **28**, 349 (1977).
- [27] S. M. Kirschner und J. K. Watson, *Journal of Molecular Spectroscopy* **47**, 234 (1973).
- [28] M. A. Duncan, T. G. Dietz und R. E. Smalley, *The Journal of Chemical Physics* **75**, 2118 (1981).
- [29] H. Breunig und K. Weitzel, *Methods in Physical Chemistry*, Wiley, 2012.
- [30] I. M. Hedgescock, C. Naulin und M. Costes, *Astronomy and Astrophysics* **304** (1995).
- [31] S. R. Langhoff, *Astrophys. J.* **481**, 1007 (1997).
- [32] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure III*, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, 1989.
- [33] Y. Lee, S. Lee und B. Kim, *The Journal of Physical Chemistry A* **111**, 11750 (2007).
- [34] U. Lumb, *Diplomarbeit*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [35] N. V. Vitanov, B. W. Shore, L. Yatsenko, K. Böhmer, T. Halfmann, T. Rickes und K. Bergmann, *Opt. Commun.* **199**, 117 (2001).
- [36] T. Halfmann, T. Rickes, N. V. Vitanov und K. Bergmann, *Opt. Commun.* **220**, 353 (2003).
- [37] V. E. Bondybey, M. Heaven und T. A. Miller, *The Journal of Chemical Physics* **78**, 3593 (1983).
- [38] V. E. Bondybey und J. H. English, *The Journal of Chemical Physics* **73**, 42 (1980).
- [39] G. Gerber, H. Honninger und J. Janes, *Chemical Physics Letters* **85**, 415 (1982).
- [40] V. E. Bondybey und J. H. English, *The Journal of Chemical Physics* **79**, 4746 (1983).
- [41] M. Knudsen, *Annalen der Physik* **333**, 75 (1909).
- [42] H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams II*, Springer Berlin, 2000.
- [43] S. Schäfer, *Ph.D.*, Dissertation, Der Stark-Effekt als Werkzeug zur Strukturaufklärung isolierter Cluster, 2008.
- [44] H. Oser, M. J. Coggiola, G. W. Faris, S. E. Young, B. Volquardsen und D. R. Crosley, *Appl. Opt.* **40**, 859 (2001).
- [45] G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods: Volume 1*, Oxford University Press, 1988.
- [46] A. Shayeghi, *Diplomarbeit*, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [47] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics, 3rd Edition*, Elsevier, 2008.
- [48] U. Brackmann, *Lambdachrome Laser Dyes*, Lambda Physik GmbH, 1994.
- [49] C.-K. Ni und A. H. Kung, *Review of Scientific Instruments* **71**, 3309 (2000).
- [50] E. Hornbogen, *Werkstoffe*, Springer Berlin, 2008.
- [51] D. S. King, P. K. Schenk, K. C. Smyth und J. C. Travis, *Appl. Optics* **16**, 2617 (1977).
- [52] W. H. Hocking, M. C. L. Gerry und A. J. Merer, *Can. J. Phys.* **57**, 54 (1979).
- [53] M. Guilhaus, *JOURNAL OF MASS SPECTROMETRY* **30**, 1519 (1995).

-
- [54] D. Bahat, O. Cheshnovsky, U. Even, N. Lavie und Y. Magen, *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 2460 (1987).
- [55] M. D. Morse, *Chemical Reviews* **86**, 1049 (1986).
- [56] L. W. Alfred Weigert, Heinrich J. Wendker, *Astronomie und Astrophysik: Ein Grundkurs*, Wiley-VCH, 2010.
- [57] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure I*, Spectra of Diatomic Molecules, 1950.
- [58] F. A. Russell, H. N.; Saunders, *Astrophysical Journal* **61**, 38–69 (1925).
- [59] H. Lefebvre-Brion und W. Field, *Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Elsevier, 2004.
- [60] J. M. B. A. Carrington, *Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules*, Cambridge University Press, 2003.
- [61] E. Condon, *Phys. Rev.* **28**, 1182 (1926).
- [62] J. G. Collins, *J. Phys. B.* **8**, 304 (1975).
- [63] J. G. Phillips, *Astrophys. J.* **169**, 185 (1971).
- [64] J. G. Phillips, *Astrophys. J.* **157**, 449 (1969).
- [65] F. P. Coheur, *Bull. Soc. R. Sci. Liege* **12**, 98 (1943).
- [66] W. C. Rheinboldt, *Methods for Solving Systems of Nonlinear Equations*, SIAM, 1980.
- [67] H. Zacharias, M. M. T. Loy, P. A. Roland und A. S. Sudbo, *The Journal of Chemical Physics* **81**, 3148 (1984).
- [68] J. T. Hougen, *The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules*, volume 115, Natl. Bur. Stand., 1970.
- [69] R. N. Zare, A. L. Schmeltekopf, W. J. Harrop und D. L. Albritton, *J. Mol. Spec.* **46**, 37 (1973).
- [70] L. Veseth, *Theoretica chimica acta* **18**, 368 (1970).
- [71] M. E. Rose, "The Wigner-Eckart Theorem."§19 in *Elementary Theory of Angular Momentum.*, New York: Dover, 1995.
- [72] E. U. Condon und G. H. Shortley, Cambridge University Press (1951).
- [73] J. Brown, E. Colbourn, J. Watson und F. Wayne, *Journal of Molecular Spectroscopy* **74**, 294 (1979).
- [74] J. M. Brown, A. S.-C. Cheung und A. J. Merer, *Journal of Molecular Spectroscopy* **124**, 464 (1987).
- [75] A. M. Rosnik und W. F. Polik, *Molecular Physics* **112**, 261 (2014).
- [76] E. Hill und J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **32**, 250 (1928).
- [77] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **33**, 467 (1929).
- [78] L. Pauling und J. E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, Dover, New York, 1985.
- [79] R. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York, 1988.
- [80] R. W. Field, J. H. Baraban, S. H. Lipoff und A. R. Beck, *Effective Hamiltonians for Electronic Fine Structure and Polyatomic Vibrations*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [81] A. B. McCoy und E. L. S. III, *Molecular Physics* **77**, 697 (1992).
- [82] S. V. Krasnoshchekov, E. V. Isayeva und N. F. Stepanov, *The Journal of Chemical Physics* **141**, (2014).

-
- [83] T.L.Chow, *Mathematical Methods for Physicists*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [84] H. Lefebvre-Brion und R. W. Field, Chapter 3 - methods of deperturbation, in *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*, edited by H. L.-B. W. Field, pages 135 – 175, Academic Press, 1986.
- [85] S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, Bristol, 1976.
- [86] T. Gustavsson, C. Amiot und J. Vergès, *Journal of Molecular Spectroscopy* **145**, 56 (1991).
- [87] J. Vegh, *Review of Scientific Instruments* **76**, 056107 (2005).
- [88] R. Campargue, *The Journal of Physical Chemistry* **88**, 4466 (1984).
- [89] S. Heiles, S. Schäfer und R. Schäfer, *The Journal of Chemical Physics* **135**, 034303 (2011).

6 Anhang

6.1 Entwicklungskoeffizienten der $X^3\Delta$ und $B^3\Pi$ Zustände im TiO

Als zweites Ergebnis liefert das Iterationsverfahren aus Kapitel 4.2.1 die Entwicklungskoeffizientenmatrix für den $^3\Pi$ Zustand:

$$\begin{pmatrix} c_{0,0}^{^3\Pi} & c_{0,1}^{^3\Pi} & c_{0,2}^{^3\Pi} \\ c_{1,0}^{^3\Pi} & c_{1,1}^{^3\Pi} & c_{1,2}^{^3\Pi} \\ c_{2,0}^{^3\Pi} & c_{2,1}^{^3\Pi} & c_{2,2}^{^3\Pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (0,864 \pm 0,05) & (0,001 \pm 0,05) & (0,135 \pm 0,05) \\ (0,001 \pm 0,05) & (0,694 \pm 0,05) & (0,305 \pm 0,05) \\ (0,135 \pm 0,05) & (0,305 \pm 0,05) & (0,560 \pm 0,05) \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Die folgenden Abbildungen zeigen die simulierten Spektren des $B^3\Pi \leftarrow X^3\Delta$ Übergangs unter Variation der Spin-Bahn-Korrektur-Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{^3\Delta}$ mit $m = 1, 2, 3$ und $n = 1, 2, 3$, sowie $c_{k,l}^{^3\Pi}$ mit $k = 0, 1, 2$ und $l = 0, 1, 2$. Werden einzelne Koeffizienten zu Ungunsten anderer Koeffizienten in sieben Schritten von $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{m,n}^{^3\Delta}$ vs. $c_{m',n'}^{^3\Delta}$ und $c_{k,l}^{^3\Pi}$ vs. $c_{k',l'}^{^3\Pi}$. Einzelne Entwicklungskoeffizienten wie in den Abbildungen (a) auf Kosten anderer Entwicklungskoeffizienten zu variieren und die jeweilige Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentellen Intensität wie in den Abbildungen (b) aufzutragen, gibt Auskunft über die Empfindlichkeit (oder Sensitivität) des Spektrums vom veränderten Entwicklungskoeffizienten.

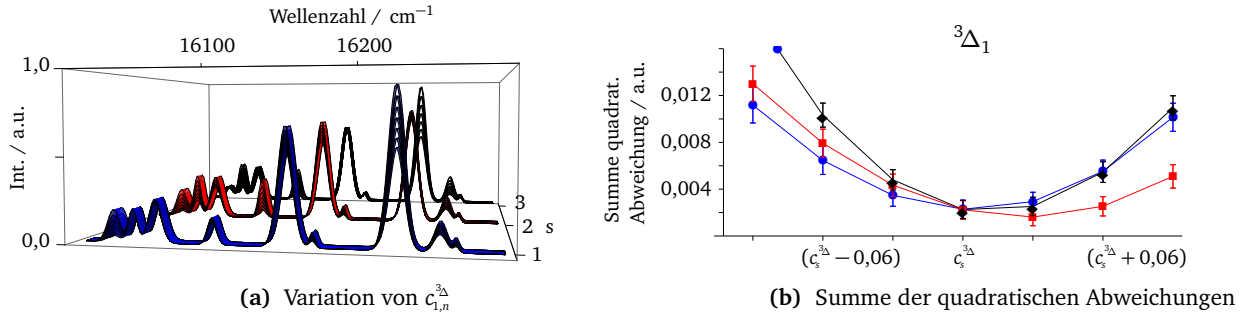


Abbildung 6.1 : (a) Simulierte Spektren unter Variation von $c_{m,n}^{3\Delta}$ mit $m = 1$ und $n = 1, 2, 3$. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{3\Delta}$ zu Ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in sieben Schritten von je $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes berechnete Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{1,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{1,n'}^{3\Delta}$. Innerhalb der Spektrenschar $s = 1$ (blau) wird der Koeffizient von $c_{1,1}^{3\Delta}$ auf Kosten von $c_{1,3}^{3\Delta}$ variiert. Für die Spektrenschar $s = 2$ (rot) wird $c_{1,2}^{3\Delta}$ und $c_{1,3}^{3\Delta}$ verändert und für die Spektrenschar $s = 3$ (schwarz) wird das Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{1,1}^{3\Delta}$ vs. $c_{1,2}^{3\Delta}$. Die Ergebnisse für die Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 aus dem Iterationsverfahren gehen unverändert in die Nachbildung der Spektrenscharen ein.

(b) Die Summe der quadratischen Abweichungen als Funktion der veränderten Koeffizienten $c_{1,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{1,n'}^{3\Delta}$ abgekürzt als c_s , den Entwicklungskoeffizienten einer Spektrenschar s aus Abb.6.1a. In dieser Darstellung sind die Summen der quadratischen Abweichungen als Funktion der kombinierten Veränderung von Entwicklungskoeffizienten nach den Spektrenscharen $s = 1$, $s = 2$ und $s = 3$ aus Abb.6.1a als Punkte einer Linie mit einer Farbe $s = 1$ (blau), 2 (rot) und 3 (schwarz) gezeigt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben Spektren mit jeweils einer Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentell beobachteten Intensität. Die Fehlergrenzen der Summen der quadratischen Abweichungen ergeben sich aus den Integrationsfehlern in Tab. 4.3. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abb.4.7.

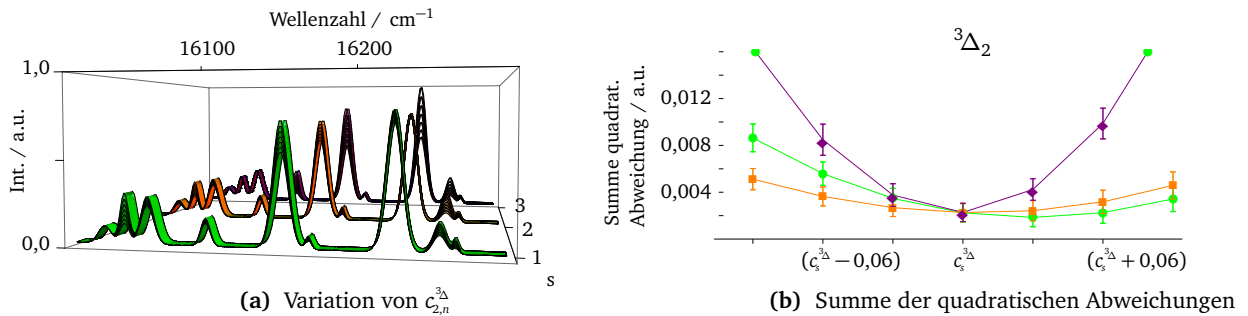


Abbildung 6.2 : (a) Simulierte Spektren unter Variation von $c_{m,n}^{3\Delta}$ mit $m = 2$ und $n = 1, 2, 3$. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{3\Delta}$ zu Ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in sieben Schritten von je $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes berechnete Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{2,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{2,n'}^{3\Delta}$. Innerhalb der Spektrenschar $s = 1$ (grün) wird der Koeffizient von $c_{2,1}^{3\Delta}$ auf Kosten von $c_{2,3}^{3\Delta}$ variiert. Für die Spektrenschar $s = 2$ (orange) wird $c_{2,2}^{3\Delta}$ und $c_{2,3}^{3\Delta}$ verändert und für die Spektrenschar $s = 3$ (violett) wird das Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{2,1}^{3\Delta}$ vs. $c_{2,2}^{3\Delta}$. Die Ergebnisse für die Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 aus dem Iterationsverfahren gehen unverändert in die Nachbildung der Spektrenscharen ein.

(b) Die Summe der quadratischen Abweichungen als Funktion der veränderten Koeffizienten $c_{2,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{2,n'}^{3\Delta}$ abgekürzt als c_s , den Entwicklungskoeffizienten einer Spektrenschar s aus Abb.6.2a. In dieser Darstellung sind die Summen der quadratischen Abweichungen als Funktion der kombinierten Veränderung von Entwicklungskoeffizienten nach den Spektrenscharen $s = 1$, $s = 2$ und $s = 3$ aus Abb.6.2a als Punkte einer Linie mit einer Farbe $s = 1$ (grün), 2 (orange) und 3 (violett) gezeigt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben Spektren mit jeweils einer Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentell beobachteten Intensität. Die Fehlergrenzen der Summen der quadratischen Abweichungen ergeben sich aus den Integrationsfehlern in Tab. 4.3. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abb.4.7.

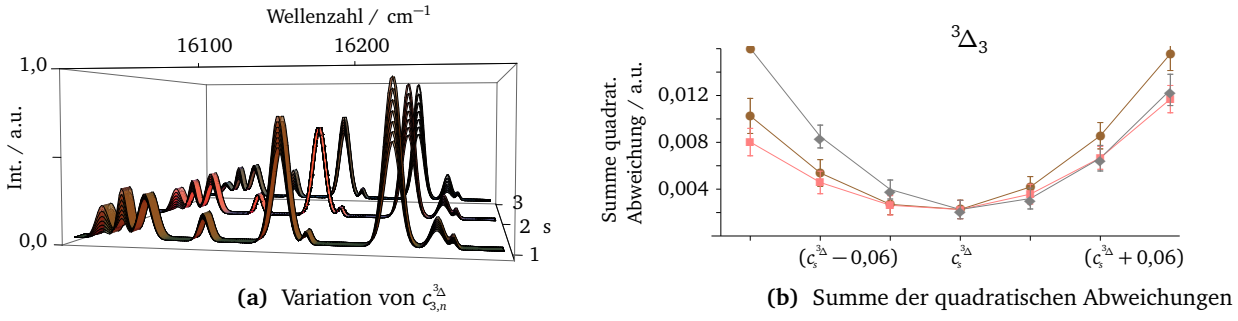


Abbildung 6.3 : (a) Simulierte Spektren unter Variation von $c_{m,n}^{3\Delta}$ mit $m = 3$ und $n = 1, 2, 3$. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{m,n}^{3\Delta}$ zu Ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in sieben Schritten von je $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes berechnete Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{3,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{3,n'}^{3\Delta}$. Innerhalb der Spektrenschar $s = 1$ (braun) wird der Koeffizient von $c_{3,1}^{3\Delta}$ auf Kosten von $c_{3,3}^{3\Delta}$ variiert. Für die Spektrenschar $s = 2$ (rosa) wird $c_{3,2}^{3\Delta}$ und $c_{3,3}^{3\Delta}$ verändert und für die Spektrenschar $s = 3$ (grau) wird das Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{3,1}^{3\Delta}$ vs. $c_{3,2}^{3\Delta}$. Die Ergebnisse für die Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 aus dem Iterationsverfahren gehen unverändert in die Nachbildung der Spektrenscharen ein. (b) Die Summe der quadratischen Abweichungen als Funktion der veränderten Koeffizienten $c_{3,n}^{3\Delta}$ vs. $c_{3,n'}^{3\Delta}$ abgekürzt als c_s , den Entwicklungskoeffizienten einer Spektrenschar s aus Abb. 6.3a. In dieser Darstellung sind die Summen der quadratischen Abweichungen als Funktion der kombinierten Veränderung von Entwicklungskoeffizienten nach den Spektrenscharen $s = 1$, $s = 2$ und $s = 3$ aus Abb. 6.3a als Punkte einer Linie mit einer Farbe $s = 1$ (braun), 2 (rosa) und 3 (grau) gezeigt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben Spektren mit jeweils einer Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentell beobachteten Intensität. Die Fehlergrenzen der Summen der quadratischen Abweichungen ergeben sich aus den Integrationsfehlern in Tab. 4.3. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abb. 4.7.

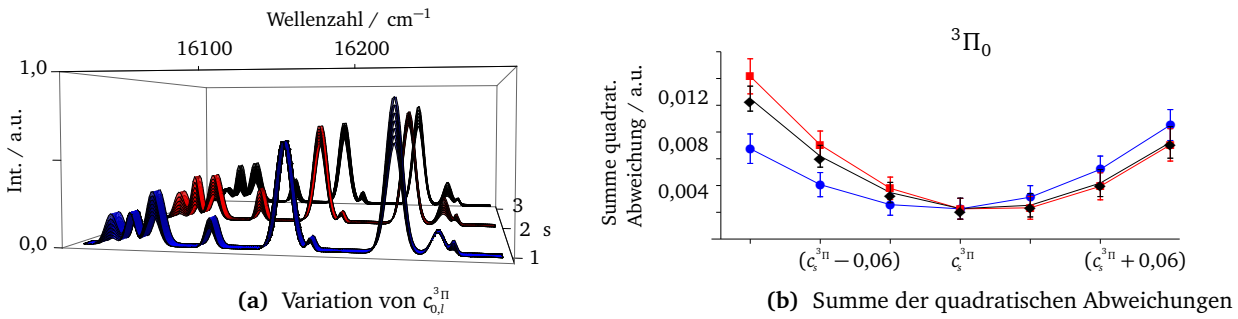


Abbildung 6.4 : (a) Simulierte Spektren unter Variation von $c_{k,l}^{3\Pi}$ mit $k = 0$ und $l = 0, 1, 2$. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{k,l}^{3\Pi}$ zu Ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in sieben Schritten von je $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes berechnete Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{0,l}^{3\Pi}$ vs. $c_{0,l'}^{3\Pi}$. Innerhalb der Spektrenschar $s = 1$ (blau) wird der Koeffizient von $c_{0,0}^{3\Pi}$ auf Kosten von $c_{0,2}^{3\Pi}$ variiert. Für die Spektrenschar $s = 2$ (rot) wird $c_{0,1}^{3\Pi}$ und $c_{0,2}^{3\Pi}$ verändert und für die Spektrenschar $s = 3$ (schwarz) wird das Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{0,0}^{3\Pi}$ vs. $c_{0,1}^{3\Pi}$. Die Ergebnisse für die Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 aus dem Iterationsverfahren gehen unverändert in die Nachbildung der Spektrenscharen ein. (b) Die Summe der quadratischen Abweichungen als Funktion der veränderten Koeffizienten $c_{0,l}^{3\Pi}$ vs. $c_{0,l'}^{3\Pi}$ abgekürzt als c_s , den Entwicklungskoeffizienten einer Spektrenschar s aus Abb. 6.4a. In dieser Darstellung sind die Summen der quadratischen Abweichungen als Funktion der kombinierten Veränderung von Entwicklungskoeffizienten nach den Spektrenscharen $s = 1$, $s = 2$ und $s = 3$ aus Abb. 6.4a als Punkte einer Linie mit einer Farbe $s = 1$ (blau), 2 (rot) und 3 (schwarz) gezeigt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben Spektren mit jeweils einer Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentell beobachteten Intensität. Die Fehlergrenzen der Summen der quadratischen Abweichungen ergeben sich aus den Integrationsfehlern in Tab. 4.3. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abb. 4.7.

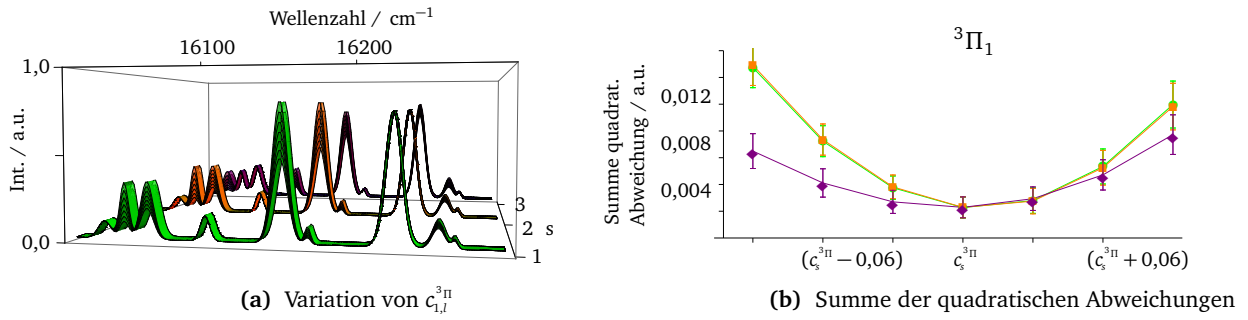


Abbildung 6.5 : (a) Simulierte Spektren unter Variation von $c_{k,l}^{3\Pi}$ mit $k = 1$ und $l = 0, 1, 2$. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{k,l}^{3\Pi}$ zu ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in sieben Schritten von je $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes berechnete Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{1,l}^{3\Pi}$ vs. $c_{1,l'}^{3\Pi}$. Innerhalb der Spektrenschar $s = 1$ (grün) wird der Koeffizient von $c_{1,0}^{3\Pi}$ auf Kosten von $c_{1,2}^{3\Pi}$ variiert. Für die Spektrenschar $s = 2$ (orange) wird $c_{1,1}^{3\Pi}$ und $c_{1,2}^{3\Pi}$ verändert und für die Spektrenschar $s = 3$ (violett) wird das Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{1,0}^{3\Pi}$ vs. $c_{1,1}^{3\Pi}$. Die Ergebnisse für die Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 aus dem Iterationsverfahren gehen unverändert in die Nachbildung der Spektrenscharen ein.

(b) Die Summe der quadratischen Abweichungen als Funktion der veränderten Koeffizienten $c_{1,l}^{3\Pi}$ vs. $c_{1,l'}^{3\Pi}$ abgekürzt als c_s , den Entwicklungskoeffizienten einer Spektrenschar s aus Abb.6.4a. In dieser Darstellung sind die Summen der quadratischen Abweichungen als Funktion der kombinierten Veränderung von Entwicklungskoeffizienten nach den Spektrenscharen $s = 1$, $s = 2$ und $s = 3$ aus Abb.6.5a als Punkte einer Linie mit einer Farbe $s = 1$ (grün), 2 (orange) und 3 (violett) gezeigt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben Spektren mit jeweils einer Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentell beobachteten Intensität. Die Fehlergrenzen der Summen der quadratischen Abweichungen ergeben sich aus den Integrationsfehlern in Tab. 4.3. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abb.4.7.

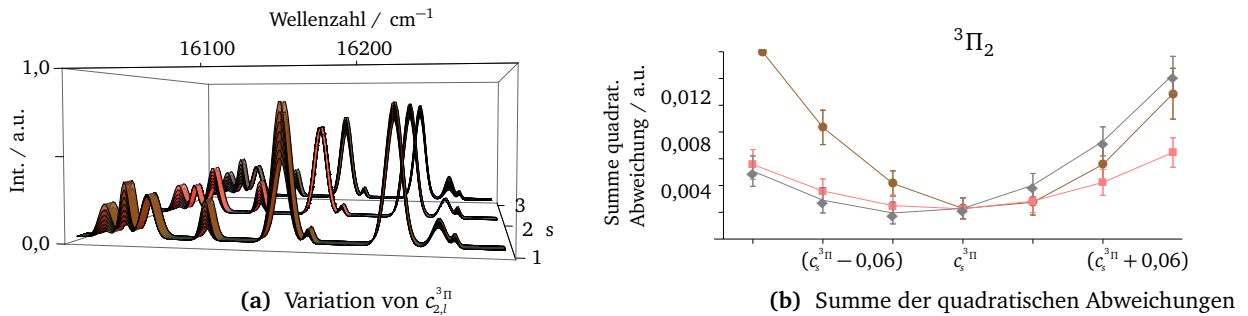


Abbildung 6.6 : (a) Simulierte Spektren unter Variation von $c_{k,l}^{3\Pi}$ mit $k = 0$ und $l = 0, 1, 2$. Werden einzelne Entwicklungskoeffizienten $c_{k,l}^{3\Pi}$ zu ungunsten anderer Entwicklungskoeffizienten in sieben Schritten von je $\pm 0,03$ variiert, ergeben sich Scharen von Spektren für jedes berechnete Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{0,l}^{3\Pi}$ vs. $c_{0,l'}^{3\Pi}$. Innerhalb der Spektrenschar $s = 1$ (braun) wird der Koeffizient von $c_{2,0}^{3\Pi}$ auf Kosten von $c_{2,2}^{3\Pi}$ variiert. Für die Spektrenschar $s = 2$ (rosa) wird $c_{2,1}^{3\Pi}$ und $c_{2,2}^{3\Pi}$ verändert und für die Spektrenschar $s = 3$ (grau) wird das Entwicklungskoeffizientenpaar $c_{2,0}^{3\Pi}$ vs. $c_{2,1}^{3\Pi}$. Die Ergebnisse für die Besetzungszahlen N_1 , N_2 und N_3 aus dem Iterationsverfahren gehen unverändert in die Nachbildung der Spektrenscharen ein.

(b) Die Summe der quadratischen Abweichungen als Funktion der veränderten Koeffizienten $c_{2,l}^{3\Pi}$ vs. $c_{2,l'}^{3\Pi}$ abgekürzt als c_s , den Entwicklungskoeffizienten einer Spektrenschar s aus Abb.6.5a. In dieser Darstellung sind die Summen der quadratischen Abweichungen als Funktion der kombinierten Veränderung von Entwicklungskoeffizienten nach den Spektrenscharen $s = 1$, $s = 2$ und $s = 3$ aus Abb.6.6a als Punkte einer Linie mit einer Farbe $s = 1$ (braun), 2 (rosa) und 3 (grau) gezeigt. Jede Spektrenschar s besteht aus sieben Spektren mit jeweils einer Summe der quadratischen Abweichungen der simulierten Intensität von der experimentell beobachteten Intensität. Die Fehlergrenzen der Summen der quadratischen Abweichungen ergeben sich aus den Integrationsfehlern in Tab. 4.3. Die minimalen quadratischen Abweichungen für alle drei Parameter gehören zum simulierten Spektrum aus Abb.4.7.

6.2 Ergänzungen zur Van Vleck Transformation

In diesem Abschnitt des Anhangs werden ein paar Zwischenrechnungen für die Van Vleck Transformation ausformuliert. Zur Formulierung von Gleichung 4.55 wird Gleichung 4.46 in Gleichung 4.47 eingesetzt und umformuliert:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{H}'' + i(\hat{M}\hat{H}' - \hat{H}'\hat{M}) + \hat{M}\hat{H}^0\hat{M} - \frac{1}{2}(\hat{M}^2\hat{H}^0 + \hat{H}^0\hat{M}^2) \\
 &= \hat{H}'' + i(\hat{M}\hat{H}' - \hat{H}'\hat{M}) - \frac{1}{2}(\hat{M}^2\hat{H}^0 - 2\hat{M}\hat{H}^0\hat{M} + \hat{H}^0\hat{M}^2) \\
 &= \hat{H}'' + i\hat{M}\hat{H}' - i\hat{H}'\hat{M} + \frac{1}{2}\left[\hat{M}(\hat{H}^0\hat{M} - \hat{M}\hat{H}^0) - (\hat{H}^0\hat{M} - \hat{M}\hat{H}^0)\hat{M}\right] \\
 &= \hat{H}'' + i\hat{M}\hat{H}' - i\hat{H}'\hat{M} + \frac{i}{2}\left[-i\hat{M}(\hat{H}^0\hat{M} - \hat{M}\hat{H}^0) + (\hat{H}^0\hat{M} - \hat{M}\hat{H}^0)i\hat{M}\right] \\
 &= \hat{H}'' + \frac{i}{2}\left[2\hat{M}\hat{H}' - 2\hat{H}'\hat{M} + i\hat{M}(\hat{M}\hat{H}^0 - \hat{H}^0\hat{M}) - (\hat{M}\hat{H}^0 - \hat{H}^0\hat{M})i\hat{M}\right] \\
 &= \hat{H}'' + \frac{i}{2}\left[\hat{M}\left[2\hat{H}' + i(\hat{M}\hat{H}^0 - \hat{H}^0\hat{M})\right] - \left[2\hat{H}' + (\hat{M}\hat{H}^0 - \hat{H}^0\hat{M})i\right]\hat{M}\right] \\
 &= \hat{H}'' + \frac{i}{2}\left[\hat{M}(\hat{H}' + \hat{H}') - (\hat{H}' + \hat{H}')\hat{M}\right] \\
 &= \hat{H}'' + \frac{i}{2}\left[(\hat{M}\hat{H}' - \hat{H}'\hat{M}) + (\hat{M}\hat{H}' - \hat{H}'\hat{M})\right]
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

6.3 Rotationsenergiematrix der $X^3\Delta$ Zustände im TiO

In diesem Anhang ist die zweite Rotationsenergiematrix gezeigt, die zur Simulation des Spektrums benutzt wird:

Tabelle 6.1 : Rotationsenergiematrix der Δ Zustände im TiO nach *Hocking et al.* [52]

Zustand		$ X^3\Delta_1\rangle$	$ X^3\Delta_2\rangle$	$ X^3\Delta_3\rangle$
	QZ	$ JS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$	$ JS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$	$ JS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$
$\langle X^3\Delta_1 $	$\langle JS\Omega\Lambda\Sigma $	$\begin{matrix} E_0+x\{B^*-2A_D\} \\ -D_v[x^2+2x-4] \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\sqrt{2[x-2]}\{B^*-1/2\gamma^*-A_D \\ -2D_v[x-1]\} \end{matrix}$	$-2D_v\sqrt{x[x-2][x-6]}$
$\langle X^3\Delta_2 $	$\langle JS\Omega\Lambda\Sigma $		$\begin{matrix} E_1+[x-2]B^* \\ -D_v[x^2-12] \end{matrix}$	$\begin{matrix} -\sqrt{2[x-6]}\{B^*-1/2\gamma^* \\ +A_D-2D_v[x-5]\} \end{matrix}$
$\langle X^3\Delta_3 $	$\langle JS\Omega\Lambda\Sigma $			$\begin{matrix} E_2+[x-8]\{B^*+2A_D\} \\ -D_v[x^2-14x+52] \end{matrix}$

In der Rotationsenergiematrix wurden folgende abkürzende Schreibweisen verwendet:

$$\begin{aligned}
 x &= J(J+1) \\
 B^* &= B + 1/2q^\Delta(^3\Pi) + 1/2q^\Delta(^3\Phi) \\
 \gamma^* &= \gamma - 1/2p^\Delta(^3\Pi) - 1/2p^\Delta(^3\Phi) \\
 E_0 &= E_{e,0} - 2A + 2/3\lambda - \gamma + \sigma^\Delta(^3\Pi) + p^\Delta(^3\Pi) + q^\Delta(^3\Pi) - q^\Delta(^3\Phi) + 4a \\
 E_1 &= E_0 - 4/3\lambda - 2\gamma + \sigma^\Delta(^3\Pi) + p^\Delta(^3\Pi) + q^\Delta(^3\Pi) + \sigma^\Delta(^3\Phi) + p^\Delta(^3\Phi) - q^\Delta(^3\Phi) \\
 E_2 &= E_0 + 2A + 2/3\lambda - \gamma + q^\Delta(^3\Pi) + \sigma^\Delta(^3\Phi) + p^\Delta(^3\Phi) - q^\Delta(^3\Phi) + 4a
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Tabelle 6.2 : Molekülkonstanten inklusive Lambdaverdopplung für die Berechnung der Rotationsübergänge im TiO. ^[52]

Molekülkonstante	Abkürzung	Literaturwert	Einheit
elektronische Nullpunktsenergie $X^3\Delta_0$	E_0	0,0	cm^{-1}
elektronische Nullpunktsenergie $X^3\Delta_1$	E_1	97,806	cm^{-1}
elektronische Nullpunktsenergie $X^3\Delta_2$	E_2	202,601	cm^{-1}
Rotationskonstante $X^3\Delta$	B^*	0,534	cm^{-1}
Zentrifugaldehnungskonstante $X^3\Delta$	D_ν	$0,61 \cdot 10^{-6}$	cm^{-1}
Spin-Bahn-Zentrifugaldehnung $X^3\Delta$	$A_D(^3\Delta)$	$-0,252 \cdot 10^{-4}$	cm^{-1}
Spin-Rotationskonstante $X^3\Delta$	γ_Δ^*	0	cm^{-1}
Lamdaverdopplungsparameter $X^3\Delta$	$p^{3\Delta}(^3\Pi)$	0	cm^{-1}
Lamdaverdopplungsparameter $X^3\Delta$	$q^{3\Delta}(^3\Pi)$	0	cm^{-1}

6.4 Beispiele für weitere nicht diagonale Matrixelemente des Rotationshamiltonoperators

Die Matrixelemente von $\langle {}^3\Sigma | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi \rangle$ des Rotationsenergieanteils des Hamiltonoperators H^{ROT} mit der die Berechnung des Rotationsanteils der Energiebeiträge erster Ordnung am Beispiel der ${}^3\Pi$ und ${}^3\Sigma$ Zustände erfolgt, ist in Tabelle 6.3 gezeigt. Die Änderung der Projektionsquantenzahlen Ω, Λ und Σ stehen am links neben dem Matrixelement, von dem zuerst eine Berechnungsformel und darunter das Ergebnis des Matrixelements eingerahmt dargestellt ist. Sind Matrixelemente Null, weil die Rechenregeln für Störungskorrekturen dieses Operators nicht erfüllt sind, ist dies durch die Angabe der verletzten Regel und einem Pfeil angedeutet. Die Basisfunktionen der ${}^3\Pi$ Zustände sind in symmetrischer Darstellung angegeben, um die Berücksichtigung der e/f Symmetrie zu verdeutlichen. ^[59]

Tabelle 6.3 : Matrixdarstellung $\langle {}^3\Sigma | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi \rangle$ des Rotationsanteils des Hamiltonoperators H^{ROT} für die ${}^3\Sigma$ u. ${}^3\Pi$ Zustände im TiO

H^{ROT}			$ B {}^3\Pi_0^e\rangle$		$ B {}^3\Pi_1^e\rangle$		$ B {}^3\Pi_2^e\rangle$
	$ J\Sigma\Omega\Lambda\Sigma\rangle$		$2^{-1/2} \cdot [J10+1-1\rangle \pm J10-1+1\rangle]$		$2^{-1/2} \cdot [J1+1+10\rangle \pm J1-1-10\rangle]$		$2^{-1/2} \cdot [J1+2+1+1\rangle \pm J1-2-1-1\rangle]$
$\langle {}^3\Sigma_{-1}^\mp $	$\langle J1-10-1 $	$\Delta\Omega = 1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 0;$	$-[x - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}$ $[L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}$ <div>$-[x-0]^{1/2} \langle {}^3\Sigma_1^\mp BL^+ {}^3\Pi \rangle$</div>	$\Delta\Omega = 2;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 1;$	$\Delta\Omega = 2; \rightarrow 0$ <div>0</div>	$\Delta\Omega = 3;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 2;$	$\Delta\Omega = 3; \rightarrow 0$ <div>0</div>
$\langle {}^3\Sigma_0^\mp $	$\langle J1000 $	$\Delta\Omega = 0;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = -1;$	$[L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}$ $[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)]^{1/2}$ <div>$\sqrt{2} \langle {}^3\Sigma_0^\mp BL^+ {}^3\Pi \rangle$</div>	$\Delta\Omega = 1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 0;$	$-[x - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}$ $[L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}$ <div>$-[x-0]^{1/2} \langle {}^3\Sigma_0^\mp BL^+ {}^3\Pi \rangle$</div>	$\Delta\Omega = 2;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 1;$	$\Delta\Omega = 2; \rightarrow 0$ <div>0</div>
$\langle {}^3\Sigma_1^\mp $	$\langle J1101 $	$\Delta\Omega = -1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = -2;$	$\Delta\Sigma = -2; \rightarrow 0$ <div>0</div>	$\Delta\Omega = 0;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = -1;$	$[L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}$ $[S(S+1) - \Sigma(\Sigma \mp 1)]^{1/2}$ <div>$\sqrt{2} \langle {}^3\Sigma_1^\mp BL^+ {}^3\Pi \rangle$</div>	$\Delta\Omega = 1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 0;$	$-[x - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}$ $[L(L+1) - \Lambda(\Lambda \pm 1)]^{1/2}$ <div>$-[x-2]^{1/2} \langle {}^3\Sigma_1^\mp BL^+ {}^3\Pi \rangle$</div>

Die Matrixdarstellung $\langle {}^3\Delta | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi \rangle$ des Rotationsenergieanteils des Hamiltonoperators H^{ROT} ist in Tabelle 6.4 gezeigt.

Tabelle 6.4 : Matrixdarstellung $\langle {}^3\Delta | \hat{H}^{ROT} | {}^3\Pi \rangle$ des Rotationsanteils des Hamiltonoperators H^{ROT} für die Δ u. Π Zustände im TiO

H^{ROT}		$ B^3\Pi_0\rangle$	$ B^3\Pi_1\rangle$	$ B^3\Pi_2\rangle$
	$ JS\Omega\Lambda\Sigma\rangle$	$ J101-1\rangle$	$ J1110\rangle$	$ J1211\rangle$
$\langle^3\Delta_1 $	$\langle J112-1 $	$\Delta\Omega = -1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 0;$ $-[x-0]^{1/2}\langle^3\Delta_1 BL^+ ^3\Pi_0\rangle$	$\Delta\Omega = 0;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 1;$ $[2]^{1/2}\langle^3\Delta_1 BL^+ ^3\Pi_1\rangle$	$\Delta\Omega = 1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 2;$ 0
$\langle^3\Delta_2 $	$\langle J1220 $	$\Delta\Omega = 1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = -1;$ 0	$\Delta\Omega = 1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 0;$ $-[x-2]^{1/2}\langle^3\Delta_2 BL^+ ^3\Pi_1\rangle$	$\Delta\Omega = 0;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 1;$ $[2]^{1/2}\langle^3\Delta_2 BL^+ ^3\Pi_2\rangle$
$\langle^3\Delta_3 $	$\langle J1321 $	$\Delta\Omega = 3;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = -2;$ 0	$\Delta\Omega = 2;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = -1;$ 0	$\Delta\Omega = 1;$ $\Delta\Lambda = 1;$ $\Delta\Sigma = 0;$ $-[x-6]^{1/2}\langle^3\Delta_3 BL^+ ^3\Pi_2\rangle$

6.5 Matricelemente des effektiven Hamiltonoperators für den $^3\Pi$ -Zustand im TiO inklusive der störungstheoretischen Korrekturen zweiter Ordnung

Als erstes Beispiel für die Berechnung eines Matricelements aus der Rotationsenergieniveaumatrix des $^3\Pi$ -Zustand soll das Matricelement $\langle ^3\Pi_{0f}^e | \hat{H} | ^3\Pi_{0f}^e \rangle$ herangezogen werden. Zur Erinnerung wird zuerst das Ergebnis im ungestörten Fall aus Kapitel 4.3.2 wiederholt:

$$\hat{H}^0 : E_{e0} - A + 2/3\lambda + 2\alpha - \gamma + B \cdot [x + 1]$$

Anschließend werden für das Matricelement $\langle ^3\Pi_{0f}^e | \hat{H} | ^3\Pi_{0f}^e \rangle$ die Störungskorrekturen bis zur zweiten Ordnung der Matricelementbeiträge des effektiven Hamiltonoperators nach Zuständen sortiert aufgelistet, die eine Wechselwirkung zwischen a- und b-Zuständen nach Gleichung 4.61 bzw. 4.62 erlauben. Für die rotationsquantenzahlabhängigen Beiträge wird die Abkürzung $x = J(J + 1)$ verwendet. Die Störungen der Spin-Spin-Wechselwirkung und der Spin-Rotation-Wechselwirkung werden vernachlässigt.

$$\begin{aligned} \gamma = ^3\Pi_0 : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= -D_\nu \cdot [x + 1]^2 \\ &\left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{SO'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) = [x + 1] \cdot (-A_D) \\ &\left(\frac{H_{a\gamma}^{SO'} H_{\gamma a}^{SO'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) = a \\ \gamma = ^3\Pi_1 : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= D_\nu \cdot [2x] \\ \gamma = ^3\Pi_2 : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= 0 \\ \gamma = ^3\Sigma_{-1}^\pm : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= x \cdot q^\Pi(\Sigma^\pm) \\ \gamma = ^3\Sigma_0^\pm : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= q^\Pi(\Sigma^\pm) \\ &\left(\frac{H_{a\gamma}^{SO'} H_{\gamma a}^{SO'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) = +o^\Pi(\Sigma^\pm) \\ &\left(\frac{H_{a\gamma}^{SO'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) = +p^\Pi(\Sigma^\pm) \\ \gamma = ^3\Sigma_{+1}^\pm : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= x \cdot q^\Pi(\Sigma^\pm) \\ \gamma = ^3\Delta_1 : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= [x] \cdot 1/2 q^\Pi(\Delta) \end{aligned} \tag{6.4}$$

Die Matricelementbeiträge des effektiven Hamiltonoperators ergeben sich dann aus den ungestörten Summanden aus Unterkapitel 4.3.2 und den Störungskorrekturen $\langle {}^3\Pi_0^e | \hat{H}'' | {}^3\Pi_0^e \rangle$ bis zur zweiten Ordnung, die in den Gleichungen 6.4 dargestellt sind. Die Störungskorrekturen ohne explizite Rotationsquantenzahlabhängigkeit können dabei in die elektronische Energie eingerechnet werden. Um die Matricelemente möglichst komprimiert aufschreiben zu können, werden Korrekturterme wie beispielsweise q wegen ihrer Rotationsquantenzahlabhängigkeit mit der Rotationskonstante kombiniert. Mit diesen Korrekturtermen wird also die Rotationsfeinstruktur im beobachteten Spektrum gegenüber dem ungestörten Fall angepasst.

Um das Matricelement $\langle {}^3\Pi_0^e | \hat{H} | {}^3\Pi_0^e \rangle$ des Van Vleck transformierten Hamiltonoperators leichter bestimmen zu können, werden in Gleichung 6.5 die Summanden aus Gleichung 6.4 nach ihrer Potenz in $x = J(J+1)$ geordnet dargestellt und dabei die Störungskorrekturen der Spin-Spin-, Spin-Rotationskonstanten vernachlässigt, sowie die e/f- bzw. \pm -Symmetrie der Σ -Zustände berücksichtigt:

$$\begin{aligned}
 x^0 : & \{E_{e,0} - A + 2/3\lambda \pm 2\alpha' - \gamma\} + \{a+\} + \{o^\Pi(\Sigma_0^-) + p^\Pi(\Sigma_0^-) + q^\Pi(\Sigma_0^-)\} \\
 & - A\gamma + 4/9\lambda^2 + \gamma^2 + A2/3\lambda + \gamma2/3\lambda \\
 x^1 : & \{B - A_D + \lambda_D + \gamma_D\} \cdot [x+1] + D_\nu \cdot [2x] + 1/2\gamma_D \cdot \sqrt{x(x-2)} \\
 & + 1/2 \{q^\Pi(\Sigma_{-1}^-) + q^\Pi(\Sigma_1^+) + q^\Pi(\Delta)\} \cdot [x] \\
 x^2 : & D_\nu \cdot [x+1]^2 .
 \end{aligned} \tag{6.5}$$

$$\begin{aligned}
 E_{e,0} - A + 2/3\lambda \pm 2\alpha' - \gamma + a - A\gamma + 4/9\lambda^2 + \gamma^2 + 2/3\lambda A + 2/3\lambda\gamma + o^\Pi(\Sigma_0^-) + p^\Pi(\Sigma_0^-) + q^\Pi(\Sigma_0^-) \\
 + \{B - A_D + \lambda_D + \gamma_D\} \cdot [x+1] + 1/2\gamma_D \cdot \sqrt{x(x-2)} \\
 + 1/2 \{q^\Pi(\Sigma_{-1}^-) + q^\Pi(\Sigma_1^+) + q^\Pi(\Delta)\} \cdot [x] \\
 + D_\nu \cdot [x^2 + 4x + 1] .
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Als zweites Beispiel für die Berechnung eines Matricelements aus einer Rotationsenergieniveaumatrix wird das Matricelement $\langle {}^3\Delta_{1f}^e | \hat{H} | {}^3\Delta_{3f}^e \rangle$ herangezogen. Im ungestörten Fall aus Kapitel 4.3.2 ist das Ergebnis Null, weil es im Ansatz für den Hamiltonoperator aus Gleichung 4.14 keinen Operator gibt, der die Zustände mit $\Delta\Omega = 2$ verbinden kann.

Die Störungskorrekturen des effektiven Hamiltonoperators der Matricelementbeiträge werden bis zur zweiten Ordnung für das Matricelement $\langle {}^3\Delta_{1f}^e | \hat{H} | {}^3\Delta_{3f}^e \rangle$ nach Zuständen sortiert aufgelistet, die eine Wechselwirkung zwischen a- und b-Zuständen nach Gleichung 4.61 erlauben, wobei $a = \langle {}^3\Delta_{1f}^e |$ und $b = | {}^3\Delta_{3f}^e \rangle$. In den rotationsquantenzahlabhängigen Beiträgen wird wieder die Abkürzung $x = J(J+1)$ verwendet. Es werden nur der Rotationsenergieoperator und der Spin-Bahn-Operator zur Beschreibung der Wechselwirkungen benutzt.

$$\begin{aligned}
\gamma = {}^3\Delta_1 & : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma b}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= 0 \\
\gamma = {}^3\Delta_2 & : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma b}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &\stackrel{4.20}{=} -2 D_\nu \cdot [2(x-2)]^{1/2} \cdot [2(x-6)]^{1/2} \\
& \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma b}^{SO'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= 0 \\
& \left(\frac{H_{a\gamma}^{SO'} H_{\gamma b}^{SO'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= 0 \\
\gamma = {}^3\Delta_3 & : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= 0 \\
\gamma = {}^3\Pi_1 & : \left(\frac{H_{a\gamma}^{ROT'} H_{\gamma a}^{ROT'}}{E_a^0 - E_\gamma^0} \right) &= 0
\end{aligned} \tag{6.7}$$

Das Matricelement $\langle {}^3\Delta_1^e | \hat{H} | {}^3\Delta_3^e \rangle$ des Van Vleck transformierten Hamiltonoperators kann also mit Hilfe der Zentrifugaldehnung und der Rotationsquantenzahl J dargestellt werden:

$$\langle {}^3\Delta_1^e | \hat{H} | {}^3\Delta_3^e \rangle = -2 D_\nu \cdot [2(x-2)]^{1/2} \cdot [2(x-6)]^{1/2} . \tag{6.8}$$

Eine beispielhafte Auswertung weiterer Matricelemente erscheint an dieser Stelle nicht notwendig.

Danksagung

Ich möchte mich bei all jenen bedanken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung einen wesentlichen Anteil an der vorliegenden Arbeit haben. Insbesondere bedanke ich mich bei

...Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer für die exzellente Betreuung, die sich nicht nur auf eine ausgeprägte Diskussionsbereitschaft beschränkte sondern auch praktische Hilfe im Labor einschloss und seine fast endlose Geduld.

...Dr. Sascha Schäfer an dessen Molekularstrahlapparatur ich zu Anfang meiner Arbeit mitarbeiten durfte, bevor ich mit Herrn Prof. Dr. R. Schäfer einen eigenständigen Messaufbau realisieren konnte.

...Dr. Ali Shayeghi für die gute Zusammenarbeit im Labor sowie für die Diskussion von theoretischen Fragestellungen.

...allen Mitarbeitern des Darmstädter Arbeitskreises für die offene Atmosphäre und die alltäglich Hilfe im Labor: Herrn PD. Dr. B. Kaiser, Dr. Mike Turra, Dr. Alexander Schießler, Dr. Benjamin Waldschmidt, Dr. Max Mehring, Dr. Urban Rohrmann, Dr. Aliki Kyriopoulos, Dr. Sven Heiles und Anna Thurner, sowie Herrn Paul Jochem, der mir stets in guter Erinnerung bleiben wird.

Außerdem danke ich stellvertretend für die Mitarbeiter der Werkstätten des Fachbereichs den Herrn R. Gunkel, H. Jung und J. Ühlken, ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Ebenso möchte ich mich bei meinem Tai Ji Lehrer Moritz Dornauf bedanken durch den ich Etwas gefunden habe, was mir besonders während der Doktorarbeit und darüber hinaus viel Halt und Energie gegeben hat.

Ein ganz persönlicher Dank gilt meiner Freundin Martina, meinem Bruder und meinen Eltern für ihre Unterstützung.



Ulrich Lumb
Rossertstrasse 62
65817 Eppstein

05.10.2017

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.



Ulrich Lumb
Rossertstrasse 62
65817 Eppstein

05.10.2017

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.



Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum: 21. Okt 1976 in Mainz

Eltern: Heinrich und Barbara Lumb

Schule

1983-1992 Grund- und Hauptschule, Budenheim

1992-1993 Kurt-Schumacherschule, Ingelheim

1993-1996 Hans-Böckler Gymnasium, Mainz

Wehrdienst

1996-1997 Grundwehrdienst

Studium

1997-2001 Studium der Chemie an der Johannes Gutenberg Universität Mainz

04/2000 Vordiplom

2001-2004 Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

03/2005-10/2005 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Schäfer

10/2005 Hauptdiplom

Promotion

2005-2011 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Schäfer

Beruflicher Werdegang

2011-2013 Teilprojektleiter Optikkomponenten, Carl Zeiss SMT, Oberkochen

2013-jetzt Entwicklungsingenieur Laserunterstützte Fertigung, Eppstein Technologies GmbH, Eppstein

EDV-Kenntnisse

Microsoft-Office - vertiefte Kenntnisse

Visual Basic - vertiefte Kenntnisse

National Instruments LabView - Grundkenntnisse

Sprachkenntnisse

Englisch - fließend in Wort und Schrift

Französisch - Grundkenntnisse

Weitere Qualifikationen

Sachkunde für Lasersicherheit

Sachkunde ChemikalienVerbotsVerordnung

Hoch- u. Ultrahoch- Vakuum für die Forschung

Hobbys

Tischtennis (zeitweise lizenzierter Jugendtrainer)

Tai Chi Chuan

05. Oktober 2017 Eppstein,

